

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012018

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-171665 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO
LTD

(22)Date of filing : 18.06.1998 (72)Inventor : IDOTA YOSHIO

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the amount of energy of a lithium secondary battery and prolong the cycle life of the battery.

SOLUTION: A nonaqueous secondary battery is constituted with a positive electrode having a positive active material of a transition metal oxide, capable of inserting/releasing lithium, a negative electrode having a negative electrode material, and a nonaqueous electrolyte, the negative electrode material is a solid of a compound containing a silicon atom capable of inserting/releasing lithium, and the solid has a plurality of materials covering it.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 13.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3661417

[Date of registration] 01.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous rechargeable battery which is the solid-state of the compound with which this negative-electrode ingredient contains the silicon atom in which insertion emission of a lithium is possible, and is characterized by having covering which this solid-state becomes from two or more ingredients in the nonaqueous rechargeable battery which uses as a component the positive electrode which has the positive active material which is the transition-metals oxide in which insertion emission of a lithium is possible, the negative electrode which has a negative-electrode ingredient, and nonaqueous electrolyte.

[Claim 2] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 characterized by this silicon compound being a compound to which metallic coating and ceramic coating to a front face of silicon were given at coincidence.

[Claim 3] A nonaqueous rechargeable battery given in the claim terms 1 or 2 characterized by this silicon compound being a compound to which metallic coating and thermoplastics ***** to a front face of silicon were given at coincidence.

[Claim 4] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 to 3 characterized by this silicon compound being a compound to which metallic coating to the front face of silicon, ceramic coating, and thermoplastics covering were given at coincidence.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the long lithium secondary battery of a cycle life by the nonaqueous rechargeable battery, especially high capacity.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lithium contained in positive active material is first inserted in a negative-electrode ingredient, and the activity of a negative-electrode ingredient is raised in the lithium secondary battery using the positive active material containing the negative-electrode ingredient which does not contain a lithium metal, and a lithium. This is a charge reaction and the reaction for which a lithium ion is made to insert in positive active material from the reverse negative-electrode ingredient is a discharge reaction. Carbon is used as this type of a lithium cell negative-electrode ingredient. The geometric capacity of carbon (C_6Li) is 372 mAh/g, and further high capacity negative-electrode ingredient is desired. On the other hand, the geometric capacity of the silicon which forms a lithium and an intermetallic compound

surpasses 4000 mAh/g, and it is known well that it is larger than that of carbon. For example, the silicon of a single crystal is indicated in JP,5-74463,A, and amorphous silicon is indicated in JP,7-29602,A. moreover, the example which contains silicon in a Li-aluminum alloy with the alloy containing silicon -- JP,63-66369,A (silicon is 19 % of the weight) -- said -- 63-174275 (silicon is 0.05 - 1.0 % of the weight) -- said -- it is indicated by 63-285865 (silicon is 1 - 5 % of the weight). However, since each of such alloy patent application made the lithium the subject, the compound which does not contain a lithium was used for positive active material. Moreover, in JP,4-109562,A, 0.05 - 1.0% of the weight of the alloy is indicated for silicon. In JP,62-226563,A, the approach of mixing a lithium, the metal in which an alloy is possible, and graphite powder is indicated. However, it has come to use by all being inferior in a cycle life. As a reason which is inferior in the cycle life of silicon, the volume expands by that the electronic conduction nature is low and lithium insertion, and it is guessed that pulverization of the particle is carried out.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to raise the amount of energy of a lithium secondary battery, and raise a cycle life.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The technical problem of this invention is the

solid-state of the compound with which this negative-electrode ingredient contains the silicon atom in which insertion emission of a lithium is possible, and was able to solve in the nonaqueous rechargeable battery which uses as a component the positive electrode which has the positive active material which is the transition-metals oxide in which insertion emission of a lithium is possible, the negative electrode which has a negative-electrode ingredient, and nonaqueous electrolyte with the nonaqueous rechargeable battery characterized by to have covering which this solid-state becomes from two or more ingredients.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Although the mode of this invention is explained below, this invention is not limited to these.

(1) The nonaqueous rechargeable battery which is the solid-state of the compound with which this negative-electrode ingredient contains the silicon atom in which insertion emission of a lithium is possible, and is characterized by having covering which this solid-state becomes from two or more ingredients in the nonaqueous rechargeable battery which uses as a component the positive electrode which has the positive active material which is the transition-metals oxide in which insertion emission of a lithium is possible, the negative electrode which has a negative-electrode ingredient, and nonaqueous electrolyte.

(2) The water rechargeable battery whose compound containing the silicon of a

term (1) is a compound with which metallic coating and ceramic coating to a front face of silicon were given to coincidence.

(3) The nonaqueous rechargeable battery whose compound containing the silicon of a term (1) is a compound to which metallic coating to the front face of silicon and thermoplastics covering were given at coincidence.

(4) The nonaqueous rechargeable battery whose compound containing the silicon of a term (1) is a compound to which metallic coating to the front face of silicon, ceramic coating, and thermoplastics covering were given at coincidence.

(5) The nonaqueous rechargeable battery whose average grain size of the compound containing the silicon of a term (1) is 0.01-50 micrometers.

(6) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery whose silicon with which - (4) is covered is a silicon simple substance and/or an alloy.

(7) The silicon simple substance of a term (6) is a single crystal, polycrystal, and an amorphous nonaqueous rechargeable battery.

(8) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery whose silicon with which - (4) is covered is an alloy.

(9) The nonaqueous rechargeable battery whose at least one sort of metals other than silicon is alkaline earth metal, transition metals, and semimetal in the alloy of a term (8).

(10) The nonaqueous rechargeable battery whose at least one sort of a term (8)

or the metal of (9) is germanium, Be, Ag, aluminum, Au, Cd, Ga, In, Sb, Sn, and Zn.

(11) The nonaqueous rechargeable battery which contains at least one sort further chosen from Mg, Fe, nickel, Co, Ti, Mo, and W in a term (10).

(12) The nonaqueous rechargeable battery whose rate of an atomic ratio to the silicon of the metal indicated by the term (11) is 20% or less exceeding 0.

(13) Term (8) Nonaqueous rechargeable battery whose rate of an atomic ratio of this metal to silicon given in - (12) is 5 - 90%.

(14) Term (8) Nonaqueous rechargeable battery with which the alloy of a publication calcinates to - (13), and is obtained.

(15) The nonaqueous rechargeable battery whose burning temperature is 1000 degrees C or more and 1800 degrees C or less in a term (14).

(16) The nonaqueous rechargeable battery whose cooling temperature after baking of an alloy is above by 10-degree-C/in a term (14) or (15).

(17) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery whose silicon given in - (4) is silicon which removed the metal from the metal silicide.

(18) The nonaqueous rechargeable battery whose metal silicide given in a term (17) is a lithium silicide.

(19) The lithium content of a lithium silicide given in a term (18) is a nonaqueous rechargeable battery which is 100 - 420 atom % to silicon.

(20) The nonaqueous rechargeable battery which is the silicon from which the lithium was removed by processing a lithium silicon ghost in the alcohol which the silicon of a publication dehydrated in the term (17).

(21) Term (2) The manufacture approach of a nonaqueous rechargeable battery that the approach of covering to coincidence given in - (4) makes the plating liquid of a nonelectrolytic plating method distribute a ceramic or thermoplastics.

(22) The nonaqueous rechargeable battery whose metal with which a term (21) is covered is at least one sort of nickel, Cu, Ag, Co, Fe, Cr, W, Ti, Au, Pt, Pd, Sn, and Zn.

(23) The nonaqueous rechargeable battery whose metal with which a term (21) and (22) are covered is at least one sort of nickel, Cu, and Ag.

(24) Term (21) Nonaqueous rechargeable battery which is 3 or more times of the specific conductance of the silicon compound with which the specific conductance of the silicon compound covered with the metal of - (23) is not covered.

(25) Term (21) Nonaqueous rechargeable battery whose amount of covering of the metal of - (24) is 1 - 80 atom % to silicon.

(26) The nonaqueous rechargeable battery which is at least one sort by which the ceramic of a publication is chosen as a term (2) or (4) from aluminum $2O_3$, SiO_2 , TiO_2 and SiC , and Si_3N_4 . (27) The nonaqueous rechargeable battery

whose ceramic given in a term (26) is SiO₂.

(28) SiO₂ [given in a term (27)] is a nonaqueous rechargeable battery which is SiO₂ of colloid.

(29) Term (26) The weight ratio of this ceramic to silicon given in - (28) is a nonaqueous rechargeable battery which is 2 - 50%.

(30) Term (26) The manufacture approach of a nonaqueous rechargeable battery that the method of making this ceramic adhere to the silicon of a publication includes the process heated below 300 degrees C or more 1600 degrees C in - (29).

(31) The nonaqueous rechargeable battery a term (3) and whose thermoplastics of (4) are at least one sort as which it is chosen out of polyvinylidene fluoride and polytetrafluoroethylene.

(32) The nonaqueous rechargeable battery whose weight ratio of thermoplastics to the silicon of a term (31) is 2 - 30%.

(33) The nonaqueous rechargeable battery whose coverage of a term (31) and the thermoplastics of (32) is 5 - 95%.

(34) The nonaqueous rechargeable battery with which carbon lives together 5 to 1900% by the weight ratio to the silicon compound of a term (1).

(35) The nonaqueous rechargeable battery with which carbon lives together 5 to 400% by the weight ratio to the silicon compound of a term (1).

(36) The nonaqueous rechargeable battery a term (34) and whose carbon of
(35) are scale-like natural graphites.

(37) The nonaqueous rechargeable battery whose x is within the limits of 0 to 4.2
as equivalent ratio of the lithium in which the charge-and-discharge range of the
silicon compound of a term (1) carries out insertion emission at silicon when
expressed with Li_x Si.

(38) The nonaqueous rechargeable battery whose x is within the limits of 0 to 3.7
when the charge-and-discharge range of the silicon compound of a term (1)
expresses with Li_x Si.

(39) The nonaqueous rechargeable battery which stopped charge of the silicon
compound of a term (1) in 0.1% or more of 1 hour rate current, and 10% or less
of range.

(40) The nonaqueous rechargeable battery which charge given in a term (39)
ended within 10 hours 15 minutes or more.

(41) The positive active material of a term (1) is a nonaqueous rechargeable
battery using at least one sort of the ingredient containing Li_yMO_2 (at least one
sort of $\text{M}=\text{Co}$, and nickel, Fe and Mn $y=0-1.2$), or the ingredient which has the
Spinel structure expressed with $\text{Li}_z\text{N}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{N}=\text{Mn}$ $z=0-2$).

(42) The positive active material of a term (41) is $\text{Li}_y\text{MaD}_{1-y}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}$). At least
one sort of nickel, Fe, and Mn, $\text{D}=\text{Co}$, nickel, Fe, Mn, aluminum, Zn, Cu, Mo, Ag,

W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, At least one sort other than M in Sr, B, and P, $y=0-1.2$, the ingredient containing $a=0.5-1$, or $\text{Li}_z(\text{NbE}_{1-b})_2\text{O}_4$ ($\text{N}=\text{Mn}$, $\text{E}=\text{Co}$, and nickel --)

At least one sort of Fe, aluminum, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, B, and P, $b=0.2-1$, the nonaqueous rechargeable battery using at least one sort of an ingredient which has the Spinel structure expressed with $z=0-2$.

(43) Term (2) Nonaqueous rechargeable battery whose average grain size of the silicon used by - (42) is 0.01-50 micrometers.

(43) Term (2) Nonaqueous rechargeable battery whose average grain size of the silicon used by - (42) is 0.05-5 micrometers.

[0006] the positive electrode (or negative electrode) used by this invention -- a positive electrode -- on a charge collector, a mixture (or a negative electrode mixture) can be painted and fabricated, and can be made. a positive electrode -- an others and electric conduction agent, a binder, a dispersant, a filler, an ion electric conduction agent, a pressure enhancement agent, and various additives can be included in a mixture (or a negative electrode mixture). [positive active material / (or negative-electrode ingredient)] Although these electrodes may be discoid and tabular, it is desirable to have the shape of a supple sheet.

[0007] The configuration and ingredient of this invention are explained in full detail below. The compound containing the silicon atom which can carry out insertion emission of the lithium used with the negative-electrode ingredient of

this invention means a silicon simple substance, a silicon alloy, and a silicide. A single crystal, polycrystal, and amorphous all can be used as a silicon compound. The purity of a simple substance has 85 desirable % of the weight or more, and its 95 % of the weight or more is especially desirable. Furthermore, especially 99 % of the weight or more is desirable. As an impurity, Fe, aluminum, calcium, Mn, Mg, nickel, Cr, etc. are mainly contained. Those contents are 0 - 0.5 % of the weight. The average grain size of a ** silicon compound has desirable 0.01-50 micrometers. Especially, 0.02-30 micrometers is desirable. Furthermore, 0.05-5 micrometers is desirable. Moreover, being covered by the silicon dioxide is known well and the front face of silicon is considered to also carry out the duty of an ion conductivity coat.

[0008] Since a silicon alloy controls the pulverization by expansion contraction of the silicon produced when insertion emission of the lithium is carried out or improves the conductive lowness of silicon, it is thought that it is effective. As an alloy, an alloy with alkaline earth metal, transition metals, or semimetal is desirable. Especially, a dissolution nature alloy and an eutectic nature alloy are desirable. A dissolution nature alloy says the alloy which forms the solid solution. For example, the alloy of germanium is a dissolution nature alloy. Although eutectic of the eutectic nature alloy is carried out to silicon at any rate, the solid-state cooled and obtained says the alloy which is the mixture of silicon and

a metal. Be, Ag, aluminum, Au, Cd, Ga, In, Sb, Sn, and Zn form an eutectic nature alloy. In these, the alloy of germanium, Be, Ag, aluminum, Au, Cd, Ga, In, Sb, Sn, and Zn is still more desirable. Moreover, two or more sorts of these alloys are also desirable. The alloy which contains germanium, Ag, aluminum, Cd, In, Sb, Sn, and Zn especially is desirable. The mixed ratio of these alloys has 5 - 90 desirable % of the weight to silicon. Especially, 10 - 80 % of the weight is desirable. Furthermore, especially 20 - 60 % of the weight is desirable. . Moreover, other Mg of an eutectic nature alloy, and Fe, Co, nickel, Ti, Mo and W may also be included. As a content of these metals, 0 - 20 % of the weight is desirable. Especially the mixed ratio of metals other than silicon is not limited. In this case, although electrical conductivity improves, it is desirable the cell engine performance and that specific conductance becomes 10 or more times of the specific conductance of the silicon in front of an alloy or a silicon compound in respect of discharge capacity, a high rate property, and a cycle life especially.

[0009] The calcinating method and the mechanical milling method are used as a synthesis method of an alloy. As a calcinating method, the metal of a raw material is mixed, it is moved to a crucible, a temperature up is carried out with the programming rate of 5-100 degrees C / min in inert gas, as constant temperature, preferably, it is kept especially desirable at 1300-1700 degrees C for 30 minutes to 5 hours for 10 minutes to 24 hours, and 1000-1800 degrees C

cools at the above temperature fall rate by 10-degree-C/especially. Cooling above by 100-degree-C/especially is desirable. As inert gas, it is desirable whether it is independent in gas, such as an argon, nitrogen, and hydrogen, and that it mixes and uses. Annealing is desirable after cooling. As annealing conditions, within the limits of the temperature which 200 degrees C - some alloys do not fuse is desirable in inert gas.

[0010] overly detailed [using grinders, such as a ball mill, a planet ball mill, and a vibration mill, as a mechanical milling method] in two or more metals -- ** -- the approach of carrying out until grinding is used. As for the inside of the cel of a mill, it is desirable to fill with inert gas, an inactive liquid, a reducibility gas, and a reducibility liquid. As inert gas, it is desirable whether it is independent in gas, such as an argon, nitrogen, and hydrogen, and that it mixes and uses. Water, alcohol, etc. which *****ed are used as an inactive liquid. Ammonia, a sulfur dioxide, etc. are used as a reducibility gas. As a reducibility liquid, the water solution and dimethyl sulfoxide solution containing a sodium sulfite, a sodium thiosulfate, a hydroxylamine, a hydroquinone, etc. can be used. Especially the thing that inert gas grinds is desirable. Milling time amount has 1 hour - 48 desirable hours.

[0011] The average grain size of an alloy has desirable 0.01-40 micrometers. 0.02-20 micrometers is desirable especially, and especially further 0.03-5

micrometers are desirable. As the grinding approach, a vibration mill, a ball mill, a planet ball mill, a jet mill, and an automatic mortar are used. Grinding time amount has 1 minute - 1 desirable hour. The approach which stated the ambient atmosphere of grinding by the term of mechanical milling is used.

[0012] A silicide says the compound of silicon and a metal. As a silicide, CaSi, CaSi₂, Mg₂Si, BaSi₂ and SrSi₂, Cu₅Si, It MnSi(s). FeSi, and FeSi₂, CoSi₂ and nickel₂ -- Si and NiSi₂ -- MnSi₂, MoSi₂, CrSi₂, TiSi₂, Ti₅Si₃, Cr₃Si, It ErSi(s). NbSi₂, NdSi₂, CeSi₂, SmSi₂, DySi₂, ZrSi₂, WSi₂, and W₅ -- Si₃, TaSi₂, Ta₅Si₃, and TmSi₂, TbSi₂, YbSi₂, YSi₂ and YSi₂ -- ErSi₂, GdSi₂, PtSi, V₃Si, VSi₂ and HfSi₂, PdSi, PrSi₂, HoSi₂ and EuSi₂, LaSi, RuSi, ReSi, RhSi, etc. are used.

[0013] It is desirable to use the silicon which removed the metal from the metal silicide as this silicon compound. As a configuration of this silicon, a thing porous by the particle 1 micrometer or less and the thing which the minute particle condensed and formed the porous aggregated particle can be raised. It is thought as a reason a cycle life will be improved if this silicon is used that pulverization is hard to be carried out. As for the metal of this metal silicide, it is desirable that they are alkali metal and alkaline earth metal. Especially, it is desirable that they are Li, calcium, and Mg. Especially, Li is desirable. As for the average grain size of this metal silicide, it is desirable that it is 0.01-300 micrometers, its 0.01-50 micrometers are more desirable, and its 0.01-10

micrometers are the most desirable. 100-420-mol% of the lithium content of this lithium silicide is desirable to silicon. Especially, 200-420-mol % is desirable. As for the approach of removing alkali metal and alkaline earth metal from the silicide of alkali metal or alkaline earth metal, it is desirable to make it process with alkali metal, alkaline earth metal, and the solvent that reacts. As a solvent, water and alcohols are desirable. It is desirable that using the alcohols which deaerated in the case of the lithium silicide, and were dehydrated can control oxidation of the silicon under reaction. as extent of dehydration -- survival -- 1000 ppm or less of amount of water are desirable, 200 ppm or less are desirable, and 50 ppm or less are the most desirable. As the approach of degassing and dehydration, carrying out bubbling with inert gas, such as an argon, is mentioned, making this alcohol return. As a class of alcohol, methyl alcohol, ethyl alcohol, 1-propyl alcohol, 2-propyl alcohol, 1-butyl alcohol, sec-butylalcohol, t-butyl alcohol, 1-pentyl alcohol, 2-pentyl alcohol, and 3-pentyl alcohol are desirable. Especially, 1-propyl alcohol, 2-propyl alcohol, 1-butyl alcohol, sec-butylalcohol, and t-butyl alcohol are desirable. Removal of calcium or Mg has desirable water. It is still more desirable when a buffer for pH which is maintained near neutrality is used. Especially although what is necessary is just more than the reaction equivalent as an amount of solvents, about 10 times are desirable. Although especially a limit does not have reaction temperature, in

order to advance homogeneity, it is desirable in a reaction mild and that it is below a room temperature.

[0014] Washing is desirable after taking out the residual silicon powder after reaction termination by filtration or the decantation. As a penetrant remover, the above-mentioned water and alcohols are desirable. Thus, as for the amount of metal survival of the obtained powder, it is desirable that it is 1 or less % of the weight, and it is more desirable that it is 0.1 or less % of the weight. In order to lessen the amount of metal survival, it is desirable to make grain size of the silicide of reaction time small. Specifically 0.01-300 micrometers is desirable, 0.01-50 micrometers is more desirable, and 0.01-10 micrometers is the most desirable. After grinding the powder obtained after reaction termination as other approaches and making grain size small, supplying to a reaction solvent again is also desirable. Moreover, it is also desirable to repeat the aforementioned grinding and a reaction if needed. Thus, it is desirable that the after-mentioned carries out metallic coating of the obtained silicon powder at the point that discharge capacity and a cycle life are further improvable.

[0015] As a metal, a ceramic,/, and an approach of already covering thermoplastics to coincidence, the plating liquid of a nonelectrolytic plating method can be made to be able to distribute a ceramic and/or thermoplastics to the silicon of this invention, and it can obtain by adding a silicon solid-state in the

plating liquid to it. A nonelectrolytic plating method is a volume on "nonelectrolytic plating foundation and application" electroplating study group. It is indicated by ***** (1994). The reducing agent has phosphinate, phosphonate, a boron hydride ghost, aldehydes, a saccharide, amines, and a desirable metal salt. Phosphinic acid hydrogen sodium, phosphonic acid hydrogen sodium, a sodium borohydride, dimethylamine borane, formaldehyde, sucrose, a dextrin, a hydroxylamine, a hydrazine, an ascorbic acid, and a titanium chloride are desirable. It is desirable to include the pH regulator and complexing agent other than a reducing agent in plating liquid. The compound indicated above "a nonelectrolytic plating foundation and application" also about these is used. The plating liquid presentation is also indicated by the above-mentioned book. As for the concentration of a reducing agent, per [10-500g] 1l. of water are desirable. Although especially pH of plating liquid is not limited, 4-13 are desirable. For the temperature of liquid, although 10 degrees C - 100 degrees C are desirable, 20 degrees C - 95 degrees C are this better ** especially. It is SnCl_2 besides a plating bath. The activation bath which consists of a hydrochloric-acid water solution, and PdCl_2 The nucleation bath which consists of a hydrochloric-acid water solution is used, or a filtration process, a rinsing process, a grinding process, and a desiccation process are used further.

[0016] moreover -- as the gestalt of the silicon covered -- both the shape of fine particles massive tabular, etc. -- although -- it is used. Although the metal covered is good anything if it is a conductive high metal, nickel, Cu, Ag, Co, Fe, Cr, W, Ti, Au, Pt, Pd, Sn, and Zn are desirable especially. nickel, Cu, Ag, Co, Fe, Cr, Au, Pt, Pd, Sn, and Zn are desirable especially, and nickel, Cu, Ag, Pd, Sn, and especially Zn are still more desirable. Although especially the amount of metals covered does not have limitation, it is desirable to cover so that specific conductance may become 3 or more times of the specific conductance of the silicon compound which is a base. Especially the metaled amount of covering has 1 - 50 desirable % of the weight one to 80% of the weight to silicon, and especially its further 1 - 30 % of the weight is desirable.

[0017] It is thought that the ceramic which silicon is made to cover is effective in control of the pulverization of silicon. As a ceramic, a lithium and the compound which does not react in principle are desirable. Especially, aluminum $2O_3$, SiO_2 , TiO_2 and SiC , and Si_3N_4 are desirable. Although it is desirable to perform heating in 300 degrees C - 1600 degrees C in inert gas after covering with a nonelectrolytic plating method, 500 degrees C - especially 1300 degrees C especially are still more desirable 400 degrees C - 1500 degrees C. 0.5 - 24 hours of heating time are desirable. As for inert gas, an argon, nitrogen, and hydrogen are raised. These mixed gas is also used. The approach by which the

grinding method was learned with a ball mill, the vibration mill, the planet ball mill, the jet mill, the sufficient automatic mortar, etc. is used. Although the environment which also stated this grinding by mechanical milling is desirable, it is desirable to be especially carried out in inert gas. Although the mixing ratio of the ceramics to silicon has 2 - 50% of the weight of the desirable range, 3 - 40% is especially desirable. The average grain size for which it asked from electron microscope observation of silicon has desirable 0.01-40 micrometers. 0.5-20 micrometers is desirable especially, and 1-10 micrometers is still more desirable.

[0018] As for the thermoplastics used by this invention, a fluorine-containing high molecular compound, an imide system giant molecule, a vinyl system giant molecule, an acrylate system giant molecule, an ester system giant molecule, a polyacrylonitrile, etc. are used. Especially thermoplastics has desirable resin which is hard to swell in the electrolytic solution. As an example, polyacrylic acid, polyacrylic acid Na, a polyvinyl phenol, Polyvinyl methyl ether, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, Water-soluble polymers, such as polyacrylamide, PORIHIDOROKISHI (meta) acrylate, and a styrene-maleic-acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly tetrapod FURURORO ethylene, polyvinylidene fluoride, A tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Sulfonation

EPDM, polyvinyl-acetal resin, a methylmetaacrylate, The acrylic ester (meta) copolymer containing acrylic ester (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate, The polyvinyl ester copolymer containing vinyl ester, such as an acrylic ester-acrylonitrile copolymer and vinyl acetate, (Meta) A styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, Polybutadiene, neoprene rubber, a fluororubber, polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspension, such as polyester polyurethane resin, polyether polyurethane resin, polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, phenol resin, and an epoxy resin, can be mentioned. The latex of a polyacrylic ester system, a carboxymethyl cellulose, polytetrafluoroethylene, and polyvinylidene fluoride are mentioned especially. these compounds are independent -- or it can mix and use. In these compounds, a fluorine-containing high molecular compound is desirable. Polytetrafluoroethylene and polyvinylidene fluoride are desirable especially. Generally the usage as a binder at the time of the thermoplastics shown above constituting a negative-electrode binder layer is known. The usages as coating of this invention differ to being the approach which the usage as a binder mixes and uses for an active material, an electric conduction agent, etc. and homogeneity at the point to which an active material front face is made to carry out localization of the thermoplastics. Although it is known conventionally that it is the direction where a cycle life is improved by increasing the amount of the

thermoplastics used as a binder, the approach of the cycle nature amelioration effectiveness which the active material front face of this invention is made to cover is larger.

[0019] As amount of the synthetic resin used to silicon, 2 - 30 % of the weight is desirable. Especially, 3 - 20 % of the weight is desirable. As for synthetic resin, in this invention, being covered partially is desirable. Although 5 - 95% of coverage is desirable, 5 - 90% is desirable especially. It defines as the rate of a percentage of the area of the part covered with the thermoplastics to the total surface area of a silicon compound particle with coverage here.

[0020] It is desirable to mix and use a silicon compound and a carbonaceous compound in this invention. The ingredient for which a carbonaceous ingredient is used with an electric conduction agent or a negative-electrode ingredient is used. As a carbonaceous ingredient, a difficulty graphitized-carbon ingredient and a graphite system carbon material can be mentioned. Specifically JP,62-122066,A, JP,2-66856,A, The spacing indicated by each official report, such as 3-245473, a consistency, the carbon material of the magnitude of microcrystal, The mixture of a natural graphite and an artificial graphite given in JP,5-290844,A, JP,63-24555,A, 63-13282, 63-58763, They are a vapor growth carbon material given in JP,6-212617,A, and the ingredient by which heating baking was carried out at the temperature exceeding 2400 degrees C in difficulty

graphitized carbon given in JP,5-182664,A. And an ingredient with the peak of the X diffraction equivalent to two or more 002nd plane, JP,5-307957,A, 5-307958, 7-85862, the meso face carbon material compounded by the 8-315820 official report by pitch baking of a publication, To the graphite and pan which have the enveloping layer of a publication in JP,6-84516,A Carbon materials, such as the poly acene ingredient containing the baking object of various kinds of granules, a microsphere, a plate-like object, microfilament, the carbon material of the configuration of a whisker, phenol resin, acrylonitrile resin, and furfuryl alcohol resin and a hydrogen atom, etc. can be mentioned. Furthermore, as an example as an electric conduction agent, carbon materials, such as carbon black, such as graphite, such as artificial graphites, such as elevated-temperature baking objects, such as natural graphites, such as flaky graphite, a scale-like graphite, and an earthy graphite, petroleum coke, coal corks, celluloses, a saccharide, and a mesophase pitch, and a vapor growth graphite, acetylene black, furnace black, KETCHIEN black, channel black, lamp black, and thermal black, an asphalt pitch, a coal tar, activated carbon, a meso fuze pitch, and the poly acene, are desirable. These may be used independently and may be used as mixture.

[0021] Especially, the baking object of a carbon material given in JP,5-182664,A, various kinds of granules, a microsphere, a plate-like object, fiber, the carbon

material of the configuration of a whisker and a mesophase pitch, phenol resin, and acrylonitrile resin and the poly acene ingredient which contains a hydrogen atom further are desirable. inside -- a scale-like natural graphite -- a mixture -- it is desirable in order to strengthen the film. 5 - 1900 % of the weight of a mixing ratio is desirable to a silicon compound. Especially, 20 - 500 % of the weight is desirable. Furthermore, 30 - 400 % of the weight is desirable. Although various things as an average grain size of a carbonaceous ingredient can be used, 0.01-50 micrometers is desirable, 0.02-30 micrometers is more desirable, and 0.05-5 micrometers is the most desirable.

[0022] As an electric conduction agent, other carbonaceous ingredients can be used as follows. When the ratio of the lithium which can carry out insertion emission, and a silicon atom is expressed with Li_xSi as charge-and-discharge range of a silicon compound negative-electrode ingredient, $x=0-4.2$ are desirable. As a result of considering cycle-life amelioration of silicon wholeheartedly, when stopped in the range of $x=0-3.7$, the cycle life found out improving greatly. In $x=3.7$, it was about 0.05V to being [as opposed to / at charge potential / a lithium metal counter electrode] 0.0V in $x=4.2$ including an overvoltage. at this time, the configuration of a discharge curve changes and a flat discharge curve is obtained to the 0.5V (metal for a lithium) neighborhood by the 0.0V charge clinch -- receiving -- more than 0.05V -- especially -- more than 0.08V ($x=3.6$) -- about

0.4 -- the gently-sloping curve which has an average electrical potential difference in V is obtained. That is, the direction which raised the charge beginning-and-the-end electrical potential difference found out the specific phenomenon in which discharge potential fell. Moreover, the phenomenon which the reversibility of a charge-and-discharge reaction also went up was found out.

[0023] As the charge beginning-and-the-end approach in this invention, although approaches, such as combination of an open circuit constant voltage, a closed circuit constant voltage, a current, time amount, and the small current charge after high current charge, are used, the method of setting up and doubling the current at the time of a closed circuit constant voltage, and setting up the charging time especially, is desirable. A constant-voltage value is set up in the above-mentioned range. As for a current value, it is desirable to stop charge, when it goes into 0.1 - 10% of range of 1 hour rate current in a constant-voltage field.

[0024] Although the approach with the effectiveness of improving a cycle life had been described separately, maintaining the high capacity of a silicon compound, the still more desirable mode found out acquiring the still higher amelioration effectiveness with the combination of the above-mentioned approach.

[0025] In this invention, it is combinable with the compound which can carry out insertion emission of the lithiums, such as the other carbonaceous ingredient of

the silicon compound of this invention, an oxide ingredient, a nitride ingredient, a sulfide ingredient, a lithium metal, and a lithium alloy, as a negative-electrode ingredient. Especially when using transition-metals oxide for a positive-electrode ingredient, it uses together with a lithium metal or a lithium alloy.

[0026] The positive-electrode ingredient used by this invention has especially desirable lithium content transition-metals oxide, although the transition-metals oxide which can carry out insertion emission of the lithium is used. It is the oxide which mainly contains at least one sort of transition-metals elements preferably chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Mo, and W, and a lithium, and the mole ratio of a lithium and transition metals is the compound of 0.3 thru/or 2.2. It is the oxide which mainly contains more preferably at least one sort of transition-metals elements chosen from V, Cr, Mn, Fe, Co, and nickel, and a lithium, and the mole ratio of a lithium and transition metals is the compound of 0.3 thru/or 2.2. In addition, aluminum, Ga, In, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B, etc. may be contained in less than 30 mole percents to the transition metals which mainly exist. It is this better ** to use at least one sort of an ingredient which has a general formula Li_xMO_2 (at least one sort of $\text{M}=\text{Co}$, and nickel, Fe and Mn $x=0-1.2$) or the Spinel structure expressed with $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$ ($\text{N}=\text{Mn}$ $y=0-2$) in the above-mentioned positive active material. Specifically Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , $\text{Li}_{1-a}\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$, and $\text{Li}_{1-b}\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1-b}\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$,

and $\text{Li}_x\text{MnCo}_2\text{-c}$ They are O_4 , $\text{Li}_x\text{MnNi}_2\text{-c}$ O_4 , $\text{Li}_x\text{MnV}_2\text{-c}$ O_4 , and $\text{Li}_x\text{MnFe}_2\text{-c}$ O_4 (it is $x=0.02\text{-}1.2$, $a=0.1$ to 0.9 , $b=0.8$ to 0.98 , $c=1.6\text{-}1.96$, and $z=2.01\text{-}2.3$ here).

[0027] furthermore, positive active material -- $\text{Li}_y\text{M}_a\text{D}_1\text{-a}$ O_2 ($\text{M}=\text{Co}$ and nickel --) At least one sort of Fe and Mn $\text{D}=\text{Co}$, nickel, Fe, Mn, aluminum, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, At least one sort other than M in B and P $y=0\text{-}1.2$, the ingredient containing $a=0.5\text{-}1$, or $\text{Li}_z(\text{NbE})_{1-b}$ 2O_4 ($\text{N}=\text{Mn}$ $\text{E}=\text{Co}$ and nickel --) Fe, Mn, aluminum, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, B, P E is at least one sort. $b=1\text{-}0.2$ Especially the thing for which at least one sort of an ingredient which has the Spinel structure expressed with $z=0\text{-}2$ is used is desirable. As most desirable lithium content transition-metals oxide, Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, and $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$ ($x=0.02\text{-}1.2$, $a=0.1$ to 0.9 , $b=0.9$ to 0.98 , $z=2.01\text{-}2.3$) are raised. In addition, the value of x is a value before charge-and-discharge initiation, and is fluctuated by charge and discharge. Although the positive active material used by this invention is compoundable with the approach and solution reaction which mix a lithium compound and a transition-metals compound and are calcinated, especially its calcinating method is desirable. The detail for baking is indicated by the paragraph 35 of JP,6-60,867,A, JP,7-14,579,A, etc., and these approaches can be used for it. The positive active material obtained by baking may be used after

water, aqueous acids, an alkaline water solution, and an organic solvent wash.

Furthermore, you may be the approach of compounding by making it react to transition-metals oxide with a lithium metal, a lithium alloy, butyl lithium, and transition-metals oxide as an approach of inserting a lithium ion chemically.

[0028] Although especially the average grain size of the positive active material used by this invention is not limited, 0.1-50 micrometers is desirable. It is desirable that the volume of a 0.5-30-micrometer particle is 95% or more. It is still more desirable that the volume which a particle group with a particle size of 3 micrometers or less occupies is 18% or less of a whole product, and the volume which 15-micrometer or more particle group 25 micrometers or less occupies is 18% or less of a whole product. Although not limited especially as a specific surface area, 0.01-50m²/g is especially desirable at a BET adsorption method, and 0.2m² / g-1m² / g is desirable. Moreover, as pH of the supernatant when melting 5g of positive active material to 100ml of distilled water, 12 or less [7 or more] are desirable.

[0029] When obtaining the positive active material of this invention by baking, it is 700-1200 degrees C that it is 500-1500 degrees C as a burning temperature desirable still more preferably, and it is 750-1000 degrees C especially preferably. As firing time, 4 - 30 hours is 6 - 20 hours desirable still more preferably, and it is 6 - 15 hours especially preferably.

[0030] If the electric conduction agent used for the mixture of this invention is an electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change in the constituted cell, it is good anything. As an example, natural graphites, such as flaky graphite, a scale-like graphite, and an earthy graphite, petroleum coke, Elevated-temperature baking objects, such as coal corks, celluloses, a saccharide, and a mesophase pitch, Graphite, such as artificial graphites, such as a vapor growth graphite, acetylene black, Furnace black, KETCHIEN black, channel black, lamp black, Carbon black, such as thermal black, an asphalt pitch, a coal tar, Conductive metallic oxide, such as conductive whiskers, such as metal powders, such as conductive fiber, such as carbon materials, such as activated carbon, a meso fuze pitch, and the poly acene, and a metal fiber, copper, nickel, aluminum, and silver, a zinc oxide, and potassium titanate, and titanium oxide, etc. can be mentioned. It is desirable when an aspect ratio uses five or more plate-like things in a graphite. In these, graphite and carbon black are desirable, the magnitude of a particle has 0.01 micrometers or more and desirable 20 micrometers or less, and its particle (0.02 micrometers or more and 10 micrometers or less) is more desirable. These may be used independently and may use two or more sorts together. It is desirable when using together, and a 1-15-micrometer graphite particle is used together with carbon black, such as acetylene black. As for the addition to the binder layer of an electric conduction

agent, it is desirable that it is 1 - 50 % of the weight to a negative-electrode ingredient or a positive-electrode ingredient, and it is especially desirable that it is 2 - 30 % of the weight. In carbon black or graphite, it is desirable that it is especially 3 - 20 % of the weight.

[0031] this invention -- an electrode -- a binder is used in order to hold a mixture.

As an example of a binder, the polymer which has polysaccharide, thermoplastics, and rubber elasticity is mentioned. As a desirable binder, starch, a carboxymethyl cellulose, A cellulose, diacetyl cellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, alginic-acid Na, polyacrylic acid, Polyacrylic acid Na, a polyvinyl phenol, polyvinyl methyl ether, Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyacrylamide, Water-soluble polymers, such as PORIHIDOROKISHI (meta) acrylate and a styrene-maleic-acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly tetrapod FURURORO ethylene, polyvinylidene fluoride, A tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Sulfonation EPDM, polyvinyl-acetal resin, a methylmetaacrylate, The acrylic ester (meta) copolymer containing acrylic ester (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate, The polyvinyl ester copolymer containing vinyl ester, such as an acrylic ester-acrylonitrile copolymer and vinyl acetate, (Meta) A styrene-butadiene

copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, Polybutadiene, neoprene rubber, a fluororubber, polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspension, such as polyester polyurethane resin, polyether polyurethane resin, polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, phenol resin, and an epoxy resin, can be mentioned. The latex of a polyacrylic ester system, a carboxymethyl cellulose, polytetrafluoroethylene, and polyvinylidene fluoride are mentioned especially. It is desirable to use what distributed minute powder in water, as for these binders, it is more desirable to use that whose average size of the particle in dispersion liquid is 0.01-5 micrometers, and it is desirable especially to use what is 0.05-1 micrometer. these binders are independent -- or it can mix and use. if there are few additions of a binder -- an electrode -- the holding power and cohesive force of a mixture are weak. If many [too], the electrode volume will increase and electrode unit volume or the capacity per unit weight will decrease. The addition of a binder has 1 - 30 desirable % of the weight at such a reason, and 2 - 10 % of the weight is especially desirable.

[0032] In the constituted cell, a bulking agent can be used anything, if it is the fibrous ingredient which does not cause a chemical change. Usually, fiber, such as olefin system polymers, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon, is used. Although especially the addition of a filler is not limited, 0 - 30 % of the weight is desirable. The object known as an inorganic and organic solid

electrolyte can be used for an ion electric conduction agent, and it is indicated by the term of the electrolytic solution for details. A pressure enhancement agent is a compound which raises the internal pressure of a cell, and carbonates, such as a lithium carbonate, are the examples of representation.

[0033] The positive electrodes of the charge collector which can be used by this invention are aluminum, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys, and negative electrodes are copper, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys. The gestalt of a charge collector is a foil, an expanded metal, a punching metal, or a wire gauze. Especially, to a positive electrode, copper foil is [aluminium foil and a negative electrode] desirable. As thickness of a foil, 7 micrometers - 100 micrometers are 7 micrometers - 50 micrometers desirable still more preferably, and it is 7 micrometers - 20 micrometers especially preferably. As thickness of an expanded metal, a punching metal, and a wire gauze, 7 micrometers - 200 micrometers are 7 micrometers - 150 micrometers desirable still more preferably, and it is 7 micrometers - 100 micrometers especially preferably. As purity of a charge collector, 98% or more is 99% or more desirable still more preferably, and is 99.3% or more especially preferably. An acid, alkali, an organic solvent, etc. may wash the front face of a charge collector.

[0034] The thing of a charge collector in which the metal layer was formed on both sides of a sheet plastic is still more desirable in order to make thickness thin.

The thing of plastics excellent in ductility and thermal resistance is desirable, for example, it is polyethylene terephthalate. Only with a metal, since there is almost no elasticity, it is weak to external force. If a metal layer is formed on plastics, it will become strong against an impact. More specifically, a charge collector may be a compound charge collector which covered base materials, such as a synthetic-resin film and paper, with the matter of electronic conduction nature. As a synthetic-resin film used as a base material, a fluororesin, polyethylene terephthalate, a polycarbonate, a polyvinyl chloride, polystyrene, polyethylene, polypropylene, polyimide, a polyamide, a cellulose dielectric, and polysulfone can be mentioned. As matter of the electronic conduction nature which covers a base material, metallic elements and these alloys, such as carbonaceous ingredients, such as a graphite and carbon black, aluminum, copper, nickel, chromium, iron, molybdenum, gold, and silver, can be mentioned. Especially the matter of desirable electronic conduction nature is a metal, and is aluminum, copper, nickel, and stainless steel. A compound charge collector may be a gestalt which makes the sheet and metal sheet of a base material rival, and may form a metal layer by vacuum evaporation etc.

[0035] Next, the configuration of the forward negative electrode in this invention is explained. the forward negative electrode -- both sides of a charge collector -- an electrode -- it is desirable that it is the gestalt which applied the mixture. In

this case, even if the number of layers per one side is one layer, it may consist of more than two-layer. When the number of the layers per one side is two or more, a positive-active-material (or negative-electrode ingredient) content layer may be more than two-layer. A more desirable configuration is the case where it consists of a layer containing positive active material (or negative-electrode ingredient), and a layer which does not contain positive active material (or negative-electrode ingredient). There are an interlayer between the protective layer for protecting the layer containing positive active material (or negative-electrode ingredient) and the divided positive-active-material (or negative-electrode ingredient) content layer, an under coat between a positive-active-material (or negative-electrode ingredient) content layer and a charge collector, etc. in the layer which does not contain positive active material (or negative-electrode ingredient), and these are named generically in this invention and it is called an auxiliary layer.

[0036] As for a protective layer, it is desirable that it is in either both forward negative electrodes or the forward negative electrode. In a negative electrode, when inserting a lithium in a negative-electrode ingredient within a cell, as for a negative electrode, it is desirable that it is the gestalt which has a protective layer. A protective layer consists of at least one layer, and may be constituted by congener or two or more layers of a different kind. Moreover, you may be the

gestalt which has a protective layer only on one side of the binder layers of both sides of a charge collector. These protective layers consist of particles, binders, etc. of water-insoluble nature. a binder -- the above-mentioned electrode -- the binder used in case a mixture is formed can be used. As a particle of water-insoluble nature, a various conductive particle and the organic and inorganic particle which does not have conductivity substantially can be used. The solubility to the water of a water-insoluble nature particle is 100PPM. The following and a desirable insoluble thing are desirable. The rate of the particle contained in a protective layer has 2.5 % of the weight or more and 96 desirable % of the weight or less, 5 % of the weight or more and its 95 % of the weight or less are more desirable, and 10 % of the weight or more and especially its 93 % of the weight or less are desirable.

[0037] As a conductive particle of water-insoluble nature, carbon particles, such as a metal, a metallic oxide, a metal fiber, a carbon fiber, carbon black, and a graphite, can be mentioned. In these water-insoluble conductive particles, what has low reactivity with alkali metal, especially a lithium is desirable, and metal powder and a carbon particle are more desirable. As electrical resistivity in 20 degrees C of the element which constitutes a particle, it is 5×10^9 . Below $\omega\text{-m}$ is desirable.

[0038] As metal powder, a metal with low reactivity with a lithium, i.e., the metal

which cannot make a lithium alloy easily, is desirable, and, specifically, copper, nickel, iron, chromium, molybdenum, titanium, tungsten, and tantalum are desirable. A needle, a column, tabular, and massive any are sufficient as the form of such metal powder, 0.02 micrometers or more and 20 micrometers or less have a desirable overall diameter, and it is more desirable. [of 0.1 micrometers or more and 10 micrometers or less] That [its] to which the front face has not oxidized too much is desirable, and when having oxidized, as for such metal powder, heat-treating by reducing atmosphere is desirable.

[0039] The well-known carbon material used as an electrical conducting material used together as a carbon particle when an electrode active material is not conductivity conventionally can be used. concrete -- an electrode -- the electric conduction agent used in case a mixture is made is used.

[0040] As a water-insoluble nature particle which does not have conductivity substantially, the impalpable powder of Teflon, SiC, aluminum nitride, an alumina, a zirconia, a magnesia, a mullite, forsterite, and a steatite can be mentioned. When these particles may be used together with a conductive particle and used by 0.01 or more times of a conductive particle, and 10 or less times, they are desirable.

[0041] A forward (negative) electrode sheet can be created by applying, drying and compressing the mixture of a forward (negative) pole on a charge collector.

Positive active material (or negative-electrode ingredient) and an electric conduction agent are mixed, a binder (the suspension of resin fine particles or emulsion-like thing) and a dispersion medium are added, kneading mixing is carried out, succeedingly, it can distribute by stirring mixers, such as a mixer, a homogenizer, a dissolver, a planetary mixer, a paint shaker, and a sand mill, and the disperser, and preparation of a mixture can be performed. Water is desirable although water or an organic solvent is used as a dispersion medium. In addition, additives, such as a bulking agent, an ion electric conduction agent, and a pressure enhancement agent, may be added suitably. As for pH of dispersion liquid, in a negative electrode, 7-12 are desirable at 5-10, and a positive electrode.

[0042] Although spreading can be performed by various approaches, the reverse roll method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, a slide agglutination test, the curtain method, the gravure method, the bar method, a dip method, and the squeeze method can be mentioned, for example. The approach using an extrusion die and especially the approach using a slide coating machine are desirable. As for spreading, it is desirable to carry out the rate for 0.1-100m/. under the present circumstances, a mixture -- according to the liquid nature of a paste, and drying, the surface state of a good spreading layer can be acquired by selecting the above-mentioned

method of application. It is desirable from viewpoints, such as manufacture of a uniform electrode, and a manufacturing cost, to apply two or more of those layers to coincidence, when electrode layers are two or more layers. The thickness, die length, and width of the spreading layer are decided with the magnitude of a cell. The thickness of a typical spreading layer is 10-1000 micrometers in the condition of having been compressed after desiccation. The electrode sheet after spreading is dried and dehydrated by hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and the operation of the damp style. these approaches are independent -- or it can combine and use. The range of drying temperature of 80-350 degrees C is desirable, and its range which is 100-260 degrees C is especially desirable. The moisture content after desiccation has desirable 2000 ppm or less, and its 500 ppm or less are more desirable. Although compression of an electrode sheet can use the press approach generally adopted, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Especially press ** is 10kg/cm² - 3 t/cm², although not limited. It is desirable. The pressing speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C.

[0043] The separator which can be used by this invention has large ion transmittance, and it has a predetermined mechanical strength, and that what is

necessary is just an insulating thin film, as the quality of the material, an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, polyimide, nylon, a glass fiber, and an alumina fiber are used, and a nonwoven fabric, textile fabrics, and a microporous film are used as a gestalt. Especially, as the quality of the material, the mixture of polypropylene, polyethylene, polypropylene, the mixture of polyethylene and polypropylene, and Teflon and the mixture of polyethylene and Teflon are desirable, and what is a microporous film as a gestalt is desirable. Especially, the microporous film whose aperture is 0.01-1 micrometer and whose thickness is 5-50 micrometers is desirable. Even if these microporous films are independent film, they may be complex films which consist of more than two-layer [from which properties, such as a configuration, a consistency, etc. of a fine hole, and the quality of the material, differ]. For example, the complex film which made the polyethylene film and the polypropylene film can be mentioned.

[0044] Generally the electrolytic solution consists of a supporting electrolyte and a solvent. As for the supporting electrolyte in a lithium secondary battery, lithium salt is mainly used. The fluorosulfonic acid expressed with LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 and LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, and $\text{LiOSO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ as lithium salt which can be used by this invention, for example (n is six or less positive integer), the imide salt (m --) expressed with $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})$ the

methide salt ($p \rightarrow$) as which n is expressed in six or less positive integer and $\text{LiC}(\text{SO}_2 \text{CpF}_{2p+1}) (\text{SO}_2 \text{CqF}_{2q+1}) (\text{SO}_2 \text{CrF}_{2r+1})$, respectively $q:r$, respectively Six or less positive integer, a low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium, Li salts, such as LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , LiI , a chloro borane lithium, and 4 phenyl lithium borate, can be raised, and these kinds or two sorts or more can be mixed and used. What dissolved LiBF_4 and/, or LiPF_6 especially is desirable. Although especially the concentration of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2-3 mols per 1l. of electrolytic solutions are desirable.

[0045] As a solvent which can be used by this invention, propylene carbonate, ethylene carbonate, Butylene carbonate, chloroethylene carbonate, carbonic acid trifluoro methyl ethylene, Carbonic acid difluoro methyl ethylene, carbonic acid mono-fluoro methyl ethylene, 6 methyl-fluoride acetate, 3 methyl-fluoride acetate, dimethyl carbonate, Diethyl carbonate, methylethyl carbonate, gamma-butyrolactone, Methyl formate, methyl acetate, 1, 2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, The 2 and 2-screw (trifluoromethyl) -1, 3-dioxolane, a formamide, Dimethylformamide, dioxolane, dioxane, an acetonitrile, Nitromethane, ethyl mono-glyme, trialkyl phosphate, boric-acid triester, Trimethoxy methane, a dioxolane derivative, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidinone, 3-alkyl sydnone (an alkyl group is propyl, isopropyl, butyl, etc.), Aprotic organic solvents, such as

propylene carbonate derivative, tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, and 3-propane ape ton, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. In these, the solvent of a carbonate system is desirable and it is desirable especially to mix and use annular carbonate and un-annular carbonate. As annular carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate are desirable. moreover -- as un-annular carbonate -- diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and methylethyl carbonate -- ** -- it is desirable. The electrolytic solution which contains LiCF_3SO_3 , LiClO_4 and LiBF_4 , and/or LiPF_6 in the electrolytic solution which mixed suitably ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate as the electrolytic solution which can be used by this invention is desirable. especially -- one [at least] mixed solvent of propylene carbonate, at least one side of ethylene carbonate and dimethyl carbonate, or diethyl carbonate -- LiCF_3 -- a kind of salt chosen from SO_3 , LiClO_4 , or LiBF_4 and the electrolytic solution containing LiPF_6 are desirable at least. Especially the amount that adds these electrolytic solutions in a cell is not limited, but can be used according to the amount of a positive-electrode ingredient or a negative-electrode ingredient, or the size of a cell.

[0046] Moreover, the following solid electrolytes can also be used together besides the electrolytic solution. It is divided into an inorganic solid electrolyte

and an organic solid electrolyte as a solid electrolyte. The nitride of Li, the halogenide, the oxygen acid salt, etc. are well known by the inorganic solid electrolyte. inside -- Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x) Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SiS_3 , a phosphorus sulfide compound, etc. are effective.

[0047] The macromolecule matrix material which made the polymer which contains the polymer, the polypropylene oxide derivative, or this derivative containing a polyethylene oxide derivative or this derivative in an organic solid electrolyte, the polymer containing an ionic dissociation radical, the polymer containing an ionic dissociation radical, the mixture of the above-mentioned aprotic electrolytic solution and a phosphoric ester polymer, and the aprotic polar solvent contain is effective. Furthermore, there is also the approach of adding a polyacrylonitrile to the electrolytic solution. Moreover, how to use inorganic and an organic solid electrolyte together is also learned.

[0048] Moreover, other compounds may be added to an electrolyte in order to improve discharge and a charge-and-discharge property. For example, a pyridine, pyrroline, a pyrrole, a triphenylamine, a phenyl carbazole, A triethyl FOSU fight, triethanolamine, cyclic ether, Ethylenediamine, n-glyme, hexalin acid TORIAMIDO, a nitrobenzene derivative, Sulfur, a quinonimine dye, N-permutation oxazolidinone, and N and N'-permutation imidalidinone, Ethylene

glycol dialkyl ether, quarternary ammonium salt, a polyethylene glycol, A pyrrole, 2-methoxyethanol, AlCl_3 , the monomer of a conductive polymer electrode active material, The triethylenephosphoramidate, trialkylphosphine, a morpholine, The crown ether like an aryl compound with a carbonyl group and 12-crown -4, hexamethylphosphoric triamide and 4-alkyl morpholine, the bicyclic third class amine, oil, the fourth class phosphonium salt, the third class sulfonium salt, etc. can be mentioned. Especially a desirable thing is independent or the case where it combined and uses, about a triphenylamine and a phenyl carbazole.

[0049] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a halogen-containing solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluoridation ethylene chloride can be included in the electrolytic solution. Moreover, in order to give fitness to elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution.

[0050] As for the electrolytic solution, it is desirable not to contain a part for moisture and a free acid as much as possible. For this reason, as for the raw material of the electrolytic solution, what carried out sufficient dehydration and purification is desirable. Moreover, the inside of the dry air not more than minus 30 degree C or inert gas has [adjustment of the electrolytic solution] a desirable dew-point. 0.1-500 ppm of amounts for the moisture in the electrolytic solution and a free acid are 0.2-100 ppm more preferably.

[0051] Although the electrolytic solution may pour in the whole quantity at once, it is desirable to pour in in 2 steps or more. When pouring in in 2 steps or more, the presentation (after pouring in the solution which dissolved lithium salt in the non-aqueous solvent or the non-aqueous solvent, the solution which dissolved lithium salt in a non-aqueous solvent or a non-aqueous solvent with viscosity higher than said solvent is poured in) which is different also by the same presentation is sufficient as each liquid. Moreover, a cell can may be decompressed for compaction of the impregnation time amount of the electrolytic solution etc., or you may perform applying a centrifugal force and a supersonic wave to a cell can.

[0052] The cell cans and cell lids which can be used by this invention are the iron steel plate which performed nickel plating as the quality of the material, a stainless steel plate (SUS304, SUS304 L, SUS304 N, SUS316, SUS316 L, SUS430, SUS444 grade), the stainless steel plate (same as the above) which performed nickel plating, aluminum or its alloy, nickel, titanium, and copper, and are perfect circle form tubed, ellipse form tubed, square tubed, and rectangle tubed as a configuration. Especially when a sheathing can serves as a negative-electrode terminal, a stainless steel plate and the iron steel plate which performed nickel plating are desirable, and when a sheathing can serves as a positive-electrode terminal, a stainless steel plate, aluminum, or its alloy is

desirable. Any, such as a carbon button, coin, a sheet, a cylinder, and an angle, are sufficient as the configuration of a cell can. A relief valve can be used for an obturation plate as a cure of an internal pressure rise of a cell can. In addition, the approach of putting in slitting can also be used for members, such as a cell can and a gasket. In addition, it may be equipped with the various insurance components (a fuse, bimetal, a PTC component, etc. as [For example,] an overcurrent-protection component) known from the former.

[0053] Metals (for example, iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, aluminum, etc.) with electrical conductivity and those alloys can be used for the lead plate used by this invention. A well-known approach (electric welding of an example, a direct current, or an alternating current, laser welding, ultrasonic welding) can be used for the welding process of a cell lid, a cell can, an electrode sheet, and a lead plate. The compound and mixture which are known from the former, such as asphalt, can be used for the sealing compound for obturation.

[0054] As the quality of the material, they are an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, polyimide, and a polyamide, from organic solvent-proof nature and low-water-flow part permeability, the gasket which can be used by this invention has a desirable olefin system polymer, and especially its polymer of a propylene subject is

desirable. Furthermore, it is desirable that it is the block copolymerization polymer of a propylene and ethylene.

[0055] As for the cell assembled as mentioned above, it is desirable to perform aging processing. There are pretreatment, activation, after treatment, etc. in aging processing, and the cell which was excellent in a high charge-and-discharge capacity and cycle nature by this can be manufactured.

Pretreatment is processing for equalizing distribution of the lithium in an electrode, for example, combination of the arbitration of the temperature control for making dissolution control of a lithium and distribution of a lithium into homogeneity, rocking and/or rotation processing, and charge and discharge is performed. Activation is processing for making a lithium insert to the negative electrode of a cell proper, and it is desirable to insert 50 - 120% of the amount of lithium insertion at the time of real use charge of a cell. After treatment is processing for fully carrying out activation, has this [the preservation processing for making a cell reaction into homogeneity, and / for a judgment / charge-and-discharge processing], and can be combined with arbitration.

[0056] The desirable aging conditions before activation of this invention (pretreatment conditions) are as follows. 30 degrees C or more 70 degrees C or less of temperature are desirable, it is more desirable, and is still more desirable.

[of 40 degrees C or more 60 degrees C or less] [of 30 degrees C or more 60

degrees C or less] Moreover, as for open circuit voltage, less than [more than 2.5V3.8V] is desirable, less than [more than 2.5V3.5V] is more desirable, and less than [more than 2.8V3.3V] is still more desirable. An aging period will have 20 or less desirable days the 1st day or more, and will be desirable the 1st day or more. [of especially 15 or less days] As for the charge electrical potential difference of activation, more than 4.0V is desirable, less than [more than 4.05V4.3V] is more desirable, and less than [more than 4.1V4.2V] is still more desirable. As aging conditions after activation, less than [more than 3.9V4.3V] has desirable open circuit voltage, especially less than [more than 4.0V4.2V] is desirable, 30 degrees C or more 70 degrees C or less of temperature are desirable, and it is desirable. [of 40 degrees C or more especially 60 degrees C or less] An aging period will have 20 or less desirable days the 0.2nd day or more, and will be desirable the 0.5th day or more. [of especially five or less days]

[0057] The cell of this invention is covered with a sheathing material if needed. As a sheathing material, there are heat-shrinkable tubing, adhesive tape, a metal film, paper, cloth, a coating, a plastics case, etc. Moreover, the part of sheathing discolored with heat in part at least is prepared, and you may make it the heat history in use known.

[0058] The cell of this invention constructs two or more to a serial and/or

juxtaposition if needed, and is contained by the cell pack. A safety circuit (circuit with the function which intercepts a current if it acts as the monitor of the electrical potential difference of each cell and/or the whole group cell, temperature, the current, etc. and is required) besides insurance components, such as a forward temperature coefficient resistor, a thermal fuse, a fuse, and/or a current cutoff component, may be prepared in a cell pack. Moreover, the positive electrode of each cell and a negative-electrode terminal, the whole group cell and the temperature detection terminal of each cell, the current detection terminal of the whole group cell, etc. can also be prepared in a cell pack as an external terminal in addition to the positive electrode of the whole group cell, and a negative-electrode terminal. Moreover, electrical-potential-difference conversion circuits (DC-DC converter etc.) may be built in a cell pack. Moreover, you may fix by welding a lead plate, and connection of each cell may be fixed so that it can detach and attach easily with a socket etc. Furthermore, display functions, such as cell remaining capacity, existence of charge, and a use count, may be prepared in a cell pack.

[0059] The cell of this invention is used for various devices. It is desirable to be especially used for a video movie, a pocket mold videocassette recorder with a built-in monitor, a movie camera with a built-in monitor, a digital camera, a compact camera, a single-lens reflex camera, a disposable camera, a notebook

sized personal computer, a note type word processor, an electronic notebook, a cellular phone, a cordless telephone, a mustached camber, a power tool, an electric mixer, an automobile, etc.

[0060]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained in more detail, this invention is not limited to an example.

[0061] As an example 1 silicon compound, as a polycrystal silicon simple substance (compound -1) and an alloy compound of the following compounded metallurgically A Si-Ag alloy (compound-2 atomic ratio 60-40), Si-aluminum (compound-3 atomic ratio 60-40), Si-Ag-Cd (compound -460-30-10), Si-Zn (compound-5 atomic ratio 60-40), Si-germanium (compound-6 atomic ratio 60-40), Si-Ag-Sn (compound-7 atomic ratio 60-30-10), The silicon (compound -9) which ground the silicon to which elution of the Li was carried out 100% using isopropyl alcohol in argon gas, and was obtained from Si-Ag-nickel (compound-8 atomic ratio 60-30-10) and Li_4Si compounded metallurgically was prepared. The mean particle diameter of the fine particles of these compounds was prepared to 1-5 micrometers. after having distributed SiO_2 with an average grain size of 20nm to the nickel-plating bath, resembling the above-mentioned silicon compound and covering SiO_2 and nickel, it heated under the argon gas ambient atmosphere for 30 minutes, and the negative-electrode ingredients 1-9 of this

invention were made from 1000 degrees C.

[0062] next, the fine particles which fully mixed the scale-like natural graphite of same weight with the above-mentioned negative-electrode ingredient (1-9), and were obtained -- as 190g and a binder -- Pori **ized vinylidene 10g -- N-methyl-2-pyrrolidone 500ml -- distributing -- a negative electrode -- a mixture -- the paste was created.

[0063] positive active material LiCoO_2 -- 200g and acetylene black 10g -- a homogenizer -- mixing -- continuing -- as a binder -- Pori **ized vinylidene 5g -- mixing -- N-methyl-2-pyrrolidone 500ml -- adding -- kneading mixing -- carrying out -- a positive electrode -- a mixture -- the paste was created.

[0064] the positive electrode created above -- a mixture -- compression molding of the paste was carried out with the roller press machine after spreading and 150-degree-C desiccation to both sides of an aluminium foil charge collector with a thickness of 30 micrometers by the blade coating machine, it judged in predetermined magnitude, and the band-like positive-electrode sheet was created. Furthermore, dehydration desiccation was enough carried out at the far-infrared heater all over the dry box (dew-point; dry air -50 degrees C or less), and the positive-electrode sheet was created. the same -- a negative electrode -- a mixture -- the paste was applied to the 20-micrometer copper foil charge collector, and the negative-electrode sheet was created by the same approach

as the above-mentioned positive-electrode sheet creation. the charge capacity of coverage of a forward negative electrode of the 1st cycle from which the charge capacity of the 1st cycle from which positive active material is set to 4.2V to a lithium metal, and the above-mentioned negative-electrode ingredient are set to 0.0V suits -- as -- each electrode -- the coverage of a mixture was adjusted.

[0065] Next, the electrolytic solution was created as follows. By argon atmosphere, 65.3g diethyl carbonate was put into the polypropylene container of 200 cc thin opening, and 22.2g ethylene carbonate was dissolved small quantity every, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C to this. Next, 0.4g LiBF₄ and 12.1g LiPF₆ It dissolved in the above-mentioned polypropylene container small quantity every in order, respectively, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C. The obtained electrolytic solution was a transparent and colorless liquid by specific gravity 1.135. The amount of [18 ppm (product made from the Kyoto electron it measures with trade name MKC-210 mold Carl Phi Shah water measurement equipment) and] free acid of moisture was 24 ppm (the bromthymol blue is used as an indicator, a neutralization titration is carried out using a decinormal NaOH water solution, and it measures).

[0066] The cylinder cell was created as follows. How to make a cell according to drawing 1 is explained. The laminating of the separator was carried out to the

positive-electrode sheet created above, the separator made from a microporous polyethylene film, and the negative-electrode sheet pan at order, and this was wound around the curled form. It contained with the iron closed-end cylindrical cell can (1) which performed nickel plating which serves this wound electrode group (2) as a negative-electrode terminal, and the up electric insulating plate (3) was inserted further. what carried out the laminating of a positive-electrode terminal (6), an insulating ring, a PTC component (63), a current cutoff object (62), and the pressure induction valve element (61) after pouring in the above-mentioned electrolytic solution into this cell can -- a gasket (5) -- minding -- the cylindrical cell was created in total.

[0067] The above-mentioned cylindrical shape cell is charged by 1.5A. In this case, it charged by constant current to 4.2V, and charge controlled the charging current to keep it constant by 4.2V until 2.5 hours had passed since charge initiation. Discharge was carried out according to constant current to 3.0V with the 0.2C current. the discharge capacity of the 1st cycle at that time, average discharge voltage, and the amount of energy (discharge capacity x average discharge voltage) -- the capacity maintenance factor of 30 cycle eye which repeated charge and discharge was shown in Table 1 again.

[0068]

Table 1 Cell Negative-electrode ingredient Discharge capacity Average

discharge potential	The amount of energy difference	Cycle life (V)	Number (Wh)	Number (30 cycle %)	Number (mAh)	Electrical
---------------------	---------------------------------	----------------	-------------	---------------------	--------------	------------

1	1	2200	3.5	7.6	84	2	2	2000	3.5	7.0	88	3	3	2000	3.5	7.0	88	4	4	2000	3.5	7.0	90
---	---	------	-----	-----	----	---	---	------	-----	-----	----	---	---	------	-----	-----	----	---	---	------	-----	-----	----

5	5	2000	3.5	7.0	89	66	2000	3.5	7.0	88	7	7	2000	3.5	7.0	89	8	8	2000	3.5	7.0	89	99
---	---	------	-----	-----	----	----	------	-----	-----	----	---	---	------	-----	-----	----	---	---	------	-----	-----	----	----

2200 3.57.6 83 [0069] It is a compound like an example 1 as an example 2

silicon compound. - The negative-electrode ingredients 10-18 which covered

polyvinylidene fluoride and nickel to silicon were made like the example 1 except

using what distributed polyvinylidene fluoride with an average grain size of 0.2

micrometers to the nickel-plating bath using 1-9. The same trial as an example 1

was carried out, and the result of Table 2 was obtained.

[0070]

Table 2	Cell	Negative-electrode ingredient	Discharge capacity	Average
---------	------	-------------------------------	--------------------	---------

discharge potential	The amount of energy difference	Cycle life (V)	Number (Wh)	Number (30 cycle %)	Number (mAh)	Electrical
---------------------	---------------------------------	----------------	-------------	---------------------	--------------	------------

10	10	2200	3.5	7.6	82	11	11	2000	3.5	7.0	86	12	12	2000	3.5	7.0	85	13	13	2000
----	----	------	-----	-----	----	----	----	------	-----	-----	----	----	----	------	-----	-----	----	----	----	------

3.5	7.0	88	14	14	2000	3.5	7.0	86	15	15	2000	[3.5]	7.0	86	16	16	2000	3.5	7.0	86
-----	-----	----	----	----	------	-----	-----	----	----	----	------	-------	-----	----	----	----	------	-----	-----	----

17	17	2000	3.5	7.0	86	18	18	2200	3.5	7.0	86	19	19	2000	3.5	7.0	86	20	20	2000	3.5	7.0	86
----	----	------	-----	-----	----	----	----	------	-----	-----	----	----	----	------	-----	-----	----	----	----	------	-----	-----	----

17 17 2000 3.57.0 86 18 18 2200 3.57.6 81 [0071] Except using what distributed

polyvinylidene fluoride with a SiO₂ [2] of with an example 3 average grain size of

20nm and an average grain size of 0.1 micrometers to the nickel-plating bath,

like the example 1, SiO₂, polyvinylidene fluoride, and nickel were covered to

silicon, the negative-electrode ingredients 19-27 of this invention were produced, the same trial as an example 1 was carried out, and the result of Table 3 was obtained.

[0072]

Table 3 Cell Negative-electrode ingredient Discharge capacity Average
discharge The amount of energy Cycle life Number Number (mAh) Electrical
potential difference (V) (Wh) (30 cycle %)

19	19	2100	3.5	7.3	88	20	20	1900	3.5	6.6	92	21	21	1900	3.5	6.6	92	22	22	1900
3.5	6.6	94	23	23	1900	3.5	6.6	93	24	24	1900	[3.5]	6.6	93	25	25	1900	3.5	6.6	93
26	26	1900	3.5	6.6	93	27	27	2100	3.5	7.3	86	[0073]	example 4	example 3	--	the	mixture of a forward negative electrode -- water was used instead of N-methyl pyrrolidone used when producing a paste. Specifically, the negative-electrode sheet was made as follows. 95% of same weight mixture of a negative-electrode ingredient and a scale-like graphite, and the mixture which consists of 4 % of the weight of water distribution objects and 1 % of the weight of carboxymethyl celluloses of polyvinylidene fluoride as binders -- water -- adding -- a homogenizer -- 10000 rotations -- 10 minutes or more -- kneading -- a negative electrode -- a mixture -- the slurry was prepared. The obtained slurry was applied to both sides of a copper film with a thickness of 18 micrometers, and the negative-electrode sheet was produced. The positive-electrode sheet was made			

compounds 1-9 of example of comparison 1 example 1, without covering SiO₂, polyvinylidene fluoride, etc. The method of creating a cell and the method of examining a cell are the same as an example 1.

[0076]

Table 5 Cell Negative-electrode ingredient Discharge capacity Average
discharge The amount of energy Cycle life Number Number (mAh) Electrical
potential difference (V) (Wh) (30 cycle %)

37 28 2300 3.5 8.0 70 38 29 2100 3.5 7.3 75 39 30 2100 3.5 7.3 75 40 31 2100

3.5 7.3 77 41 32 2100 3.5 7.3 76 42 33 2100 [3.5] 7.3 76 43 34 2100 3.5 7.3 76

44 35 2100 3.5 7.3 76 45 36 2300 3.5 8.0 68 [0077] Colloidal silica was mixed

with example of comparison 2 polycrystal silicon, and Si-SiO₂ (weight ratio

90-10) which made fine particles the solid heated and obtained at 1000 degrees

C in the vibration mill in argon gas was used as a negative-electrode ingredient

37. Moreover, 30g of polycrystal silicon of the silicon compound -1 was added in

the liquid which melted 3g of polyvinylidene fluorides to N-methyl pyrrolidone

50g, after carrying out mixed kneading, it dried and the fine particles ground with

the automatic mortar were used as a negative-electrode ingredient 38. The

negative-electrode ingredient 39 as well as the negative-electrode ingredient 38

was made except having transposed polycrystal silicon to above-mentioned

compound Si-SiO₂. Cells 46-48 were made like the example 1 using these

negative-electrode ingredients 37-39. Furthermore, the cell 49 was created like the example 1 except having added acetylene black 2% of the weight as an electric conduction adjuvant, using mesophase pitch coke as a negative-electrode ingredient 40. The same charge and discharge test as an example 1 was carried out using these cells.

[0078]

Table	6	Cell	Negative-electrode ingredient	Discharge capacity	Average
discharge potential	The amount of energy difference (V)	Cycle life (Wh)	Number (30 cycle)	Number (mAh)	Electrical (%)

46	37	2200	3.5	7.6	80	47	38	2200	3.5	7.6	80	48	39	2100	3.5	7.3	83	49	40	1400
----	----	------	-----	-----	----	----	----	------	-----	-----	----	----	----	------	-----	-----	----	----	----	------

3.7 5.0 94 [0079] When the cell engine performance of the cells 1-36 of examples 1-4 using the compound of this invention, the cells 37-45 of the example 1 of a comparison, and the cells 46-48 of the example 2 of a comparison is compared, it turns out that it excels in the cycle life, the cell using the negative-electrode ingredient of this invention maintaining high capacity. Even if it furthermore compared the cell using the negative-electrode ingredient of this invention with the comparison cell 49 which used the carbonaceous ingredient for the negative-electrode ingredient, the cycle life was equivalent, and was high, and it turned out that the amount of energy is also a high cell. [of discharge capacity] The same effectiveness was acquired by the above result

even if it used the positive electrode which changed LiCoO_2 into LiNiO_2 or LiMn_2O_4 for positive active material. Furthermore, the same result was obtained even if it used the compound which permuted nickel and manganese of such positive active material with other metals.

[0080]

[Effect of the Invention] According to this invention, the nonaqueous rechargeable battery the amount of energy and whose cycle life improved can be obtained.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the cylinder cell used for the example is shown.

[Description of Notations]

- | | |
|---|---|
| 1 | Cell Can Which Serves as Negative Electrode |
| 2 | Rolled Electrode Group |
| 3 | Up Electric Insulating Plate |
| 4 | Positive-Electrode Lead |
| 5 | Gasket |

6	Cell	Lid	Which	Serves	as	Positive-Electrode	Terminal
61		Pressure		Induction		Valve	Element
62		Current		Cutoff		Component	(Switch)
63	PTC Component						

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-12018

(P2000-12018A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-171665

(22) 出願日 平成10年6月18日 (1998.6.18)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 井戸田 義雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高める。

【解決手段】 リチウムの挿入放出可能な遷移金属酸化物である正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物の固体であり、該固体が複数の材料からなる被覆を有していることを特徴とする非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムの挿入放出可能な遷移金属酸化物である正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物の固体であり、該固体が複数の材料からなる被覆を有していることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 該ケイ素化合物がケイ素の表面への金属被覆とセラミック被覆を同時に施された化合物であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 該ケイ素化合物がケイ素の表面への金属被覆と熱可塑性樹脂被覆を同時に施された化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水二次電池。

【請求項4】 該ケイ素化合物がケイ素の表面への金属被覆とセラミック被覆と熱可塑性樹脂被覆を同時に施された化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水二次電池、特に高容量でサイクル寿命の長いリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム金属を含まない負極材料とリチウムを含有する正極活物質を用いるリチウム二次電池では、まず、正極活物質に含まれるリチウムを負極材料に挿入して負極材料の活性を上げる。これが充電反応であり、その逆の負極材料からリチウムイオンを正極活物質へ挿入させる反応が放電反応である。このタイプのリチウム電池負極材料として、カーボンが用いられている。カーボン(C₆L₁)の理論容量は372mAh/gであり、さらなる高容量負極材料が望まれている。一方、リチウムと金属間化合物を形成するケイ素の理論容量は4000mAh/gをこえ、カーボンのそれより大きいことはよく知られている。例えば、特開平5-74463では、単結晶のケイ素を開示しており、特開平7-29602では、非晶質ケイ素を開示している。また、ケイ素を含んだ合金では、Li-Al合金にケイ素を含む例が、特開昭63-66369(ケイ素が19重量%)、同63-174275(ケイ素が0.05~1.0重量%)、同63-285865(ケイ素が1~5重量%)に開示されている。ただし、これらの合金特許出願はいずれもリチウムを主体としているため、正極活物質にはリチウムを含有しない化合物が用いられていた。また、特開平4-109562では、ケイ素が0.05~1.0重量%の合金が開示されている。特開昭62-226563では、リチウムと合金可能な金属と黒鉛粉末を混合する方法が開示されている。しかし、いずれもサイクル寿命が劣り、実用されるには至っていない。ケ

イ素のサイクル寿命が劣る理由として、その電子伝導性が低いこと、リチウム挿入により体積が膨張し、粒子が微粉化されることが推測されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高めることにある。

【0004】

【課題を解決しようとする手段】 本発明の課題は、リチウムの挿入放出可能な遷移金属酸化物である正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物の固体であり、該固体が複数の材料からなる被覆を有していることを特徴とする非水二次電池により解決できた。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) リチウムの挿入放出可能な遷移金属酸化物である正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物の固体であり、該固体が複数の材料からなる被覆を有していることを特徴とする非水二次電池。

(2) 項(1)のケイ素を含む化合物がケイ素の表面への金属被覆とセラミック被覆が同時に施された化合物である非水二次電池。

(3) 項(1)のケイ素を含む化合物がケイ素の表面への金属被覆と熱可塑性樹脂被覆を同時に施された化合物である非水二次電池。

(4) 項(1)のケイ素を含む化合物がケイ素の表面への金属被覆とセラミック被覆と熱可塑性樹脂被覆を同時に施された化合物である非水二次電池。

(5) 項(1)のケイ素を含む化合物の平均粒子サイズが0.01~50μmである非水二次電池。

(6) 項(1)~(4)の被覆されるケイ素がケイ素単体及び/または合金である非水二次電池。

(7) 項(6)のケイ素単体が単結晶、多結晶、非晶質である非水二次電池。

(8) 項(1)~(4)の被覆されるケイ素が合金である非水二次電池。

(9) 項(8)の合金において、ケイ素以外の金属の少なくとも1種がアルカリ土類金属、遷移金属、半金属である非水二次電池。

(10) 項(8)または(9)の金属の少なくとも1種がGe、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znである非水二次電池。

(11) 項(10)において、更にMg、Fe、Ni、Co、Ti、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種を含有する非水二次電池。

(12) 項(11)に記載される金属のケイ素に対する原子比率が0を越えて、20%以下である非水二次電池。

(13) 項(8)～(12)に記載のケイ素に対する該金属の原子比率が5～90%である非水二次電池。

(14) 項(8)～(13)に記載の合金が焼成して得られたものである非水二次電池。

(15) 項(14)において、焼成温度が1000℃以上、1800℃以下である非水二次電池。

(16) 項(14)または(15)において、合金の焼成後の冷却速度が10℃/分以上である非水二次電池。

(17) 項(1)～(4)に記載のケイ素が金属ケイ化物から金属を除去したケイ素である非水二次電池。

(18) 項(17)に記載の金属ケイ化物がリチウムケイ化物である非水二次電池。

(19) 項(18)に記載のリチウムケイ化物のリチウム含量は、ケイ素に対して、100～420原子%である非水二次電池。

(20) 項(17)に記載のケイ素が脱水したアルコールでリチウムケイ素化合物を処理することによってリチウムを除去したケイ素である非水二次電池。

(21) 項(2)～(4)に記載の同時に被覆する方法が無電解めっき法のめっき液にセラミックあるいは熱可塑性樹脂を分散させる非水二次電池の製造方法。

(22) 項(21)の被覆される金属がNi、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、W、Ti、Au、Pt、Pd、Sn、Znの少なくとも1種である非水二次電池。

(23) 項(21)及び(22)の被覆される金属がNi、Cu、Agの少なくとも1種である非水二次電池。

(24) 項(21)～(23)の金属で被覆されたケイ素化合物の比伝導度が被覆されていないケイ素化合物の比伝導度の3倍以上である非水二次電池。

(25) 項(21)～(24)の金属の被覆量がケイ素に対して、1～80原子%である非水二次電池。

(26) 項(2)あるいは(4)に記載のセラミックが Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 から選ばれる少なくとも1種である非水二次電池。(27) 項(26)に記載のセラミックが SiO_2 である非水二次電池。

(28) 項(27)に記載の SiO_2 は、コロイド状の SiO_2 である非水二次電池。

(29) 項(26)～(28)に記載のケイ素に対する該セラミックの重量比は2～50%である非水二次電池。

(30) 項(26)～(29)に記載のケイ素に該セラミックを付着させる方法が、300℃以上1600℃以下で加熱する工程を含む非水二次電池の製造方法。

(31) 項(3)及び(4)の熱可塑性樹脂がポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンから選ばれる少なくとも1種である非水二次電池。

(32) 項(31)のケイ素に対する熱可塑性樹脂の重量比が2～30%である非水二次電池。

(33) 項(31)及び(32)の熱可塑性樹脂の被覆率が5

～95%である非水二次電池。

(34) 項(1)のケイ素化合物に対して炭素が重量比で5～1900%共存する非水二次電池。

(35) 項(1)のケイ素化合物に対して炭素が重量比で5～400%共存する非水二次電池。

(36) 項(34)及び(35)の炭素が鱗片状天然黒鉛である非水二次電池。

(37) 項(1)のケイ素化合物の充放電範囲が、ケイ素に挿入放出するリチウムの当量比として、 Li_xSi で表すとxが0から4.2の範囲内である非水二次電池。

(38) 項(1)のケイ素化合物の充放電範囲が、 Li_xSi で表すとxが0から3.7の範囲内である非水二次電池。

(39) 項(1)のケイ素化合物の充電を、1時間率電流の0.1%以上、10%以下の範囲で終止した非水二次電池。

(40) 項(39)に記載の充電が、15分以上10時間以内に終了した非水二次電池。

(41) 項(1)の正極活物質は Li_yMO_2 ($M=Co, Ni, Fe, Mn$ の少なくとも1種、 $y=0\sim1.2$)を含む材料、または $Li_zN_zO_4$ ($N=Mn$ 、 $z=0\sim2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いる非水二次電池。

(42) 項(41)の正極活物質は $Li_yM_aD_{1-a}O_2$ ($M=Co, Ni, Fe, Mn$ の少なくとも1種、 $D=Co, Ni, Fe, Mn, Al, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, B, P$ の中のM以外の少なくとも1種、 $y=0\sim1.2$ 、 $a=0.5\sim1$)を含む材料、または $Li_z(N_bE_{1-b})_2O_4$ ($N=Mn$ 、 $E=Co, Ni, Fe, Al, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, B, P$ の少なくとも1種、 $b=0.2\sim1$ 、 $z=0\sim2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いる非水二次電池。

(43) 項(2)～(42)で用いるケイ素の平均粒子サイズが0.01～50μmである非水二次電池。

(43) 項(2)～(42)で用いるケイ素の平均粒子サイズが0.05～5μmである非水二次電池。

【0006】本発明で用いられる正極(あるいは負極)は、正極合剤(あるいは負極合剤)を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極合剤(あるいは負極合剤)には、正極活物質(あるいは負極材料)の他、導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。これらの電極は、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であることが好ましい。

【0007】以下に本発明の構成および材料について詳述する。本発明の負極材料で用いられるリチウムの挿入放出できるケイ素原子を含む化合物は、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ化物を意味する。ケイ素化合物として

は、単結晶、多結晶、非晶質のいずれも使用することができる。単体の純度は85重量%以上が好ましく、特に、95重量%以上が好ましい。さらに、99重量%以上が特に好ましい。不純物としては、おもに、Fe、Al、Ca、Mn、Mg、Ni、Crなどが含まれる。それらの含有量は0~0.5重量%である。それケイ素化合物の平均粒子サイズは0.01~50 μ mが好ましい。特に、0.02~30 μ mが好ましい。さらに、0.05~5 μ mが好ましい。またケイ素の表面は二酸化ケイ素で覆われていることがよく知られており、イオン導電性皮膜の役目もしていると考えられている。

【0008】ケイ素合金は、リチウムを挿入放出した際に生じるケイ素の膨張収縮による微粉化を抑制したり、ケイ素の伝導性の低さを改良するので有効であると考えられる。合金としては、アルカリ土類金属、遷移金属あるいは半金属との合金が好ましい。特に、固溶性合金や共融性合金が好ましい。固溶性合金は固溶体を形成する合金をいう。例えばGeの合金が固溶性合金である。共融性合金とは、ケイ素とどんな割合でも共融するが、冷却して得られる固体はケイ素と金属の混合体である合金を言う。Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znが共融性合金を形成する。これらの中では、Ge、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znの合金が更に好ましい。また、これらの2種以上の合金も好ましい。とくに、Ge、Ag、Al、Cd、In、Sb、Sn、Znを含む合金が好ましい。これらの合金の混合比率は、ケイ素に対して5~90重量%が好ましい。とくに、10~80重量%が好ましい。さらに、20~60重量%が特に好ましい。また、共融性合金の他Mg、Fe、Co、Ni、Ti、Mo、Wを含んでもよい。これらの金属の含有量としては、0~20重量%が好ましい。ケイ素以外の金属の混合比率は、特に限定されない。この場合、電気伝導性が向上するが電池性能、とくに、放電容量、ハイレート特性、サイクル寿命の点で、比伝導度が合金前のケイ素またはケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になることが好ましい。

【0009】合金の合成法としては、焼成法、メカニカルミリング法が用いられる。焼成法としては、原料の金属を混合し、それをろつばに移し、不活性ガス中で、5~100℃/minの昇温速度で昇温し、恒温としては、1000~1800℃、特に好ましくは、1300~1700℃に10分~24時間、特に好ましくは30分~5時間保ち、10℃/分以上の降温速度で冷却する。とくに、100℃/分以上で冷却することが好ましい。不活性ガスとしては、アルゴン、窒素、水素などのガスを単独に混合して用いることが好ましい。冷却後、アニールすることが好ましい。アニール条件としては、不活性ガス中で、200℃~一部の合金が溶融しない温度の範囲内が好ましい。

【0010】メカニカルミリング法としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ミル等の粉碎機を用いて、複数の金属を超微細になるまで粉碎する方法が用いられる。ミルのセル内は不活性ガス、不活性液体、還元性気体、還元性液体で満たしておくことが好ましい。不活性ガスとしては、アルゴン、窒素、水素などのガスを単独に混合して用いることが好ましい。不活性液体としては、除酸素した水、アルコールなどが用いられる。還元性気体としては、アンモニア、亜硫酸ガスなどが用いられる。還元性液体としては、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシルアミン、ヒドロキノン等を含んだ水溶液やジメチルスルホキシド溶液を用いることができる。不活性ガスで粉碎することが特に好ましい。ミリング時間は、1時間~48時間が好ましい。

【0011】合金の平均粒子サイズは0.01~40 μ mが好ましい。特に、0.02~20 μ mが好ましく、さらに0.03~5 μ mが特に、好ましい。粉碎方法としては、振動ミル、ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、自動乳鉢が用いられる。粉碎時間は、1分~1時間が好ましい。粉碎の雰囲気は、メカニカルミリングの項で述べた方法が用いられる。

【0012】ケイ化物は、ケイ素と金属の化合物を言う。ケイ化物としては、CaSi、CaSi₂、Mg₂Si、BaSi₂、SrSi₂、Cu₅Si、FeSi、FeSi₂、CoSi₂、Ni₂Si、NiSi₂、MnSi₂、MoSi₂、CrSi₂、TiSi₂、Ti₅Si₃、Cr₃Si、NbSi₂、NdSi₂、CeSi₂、SmSi₂、DySi₂、ZrSi₂、WSi₂、W₅Si₃、TaSi₂、Ta₅Si₃、TmSi₂、TbSi₂、YbSi₂、YSi₂、YSi₂、ErSi₂、ErSi₂、GdSi₂、PtSi、V₃Si、VSi₂、HfSi₂、PdSi、PrSi₂、HoSi₂、EuSi₂、LaSi、RuSi、ReSi、RbSi等が用いられる。

【0013】該ケイ素化合物として、金属ケイ化物から金属を除去したケイ素を用いることが好ましい。このケイ素の形状としては、1 μ m以下の微粒子で多孔性のものや、微小粒子が凝集して多孔性の二次粒子を形成したものをあげることができる。このケイ素を用いるとサイクル寿命が改良される理由としては、微粉化されにくいと考えられる。該金属ケイ化物の金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。なかでも、Li、Ca、Mgであることが好ましい。とくに、Liが好ましい。該金属ケイ化物の平均粒子サイズは0.01~300 μ mであることが好ましく、0.01~50 μ mがより好ましく、0.01~10 μ mが最も好ましい。該リチウムケイ化物のリチウム含量は、ケイ素に対して、100~420モル%が好ましい。特に、200~420モル%が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属のケイ化物からアルカリ金属やアルカリ土類金属

を除去する方法は、アルカリ金属やアルカリ土類金属と反応する溶媒で処理させることが好ましい。溶媒としては、水、アルコール類が好ましい。リチウムケイ化物の場合は脱気し、かつ、脱水したアルコール類を用いることが反応中のケイ素の酸化を抑制できるのが好ましい。脱水の程度としては、残存水量1000ppm以下が好ましく、200ppm以下が好ましく、50ppm以下が最も好ましい。脱気および脱水の方法としては、該アルコールを環流させつつアルゴンなどの不活性ガスでバブリングすることが挙げられる。アルコールの種類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、1-ペンチルアルコール、2-ペンチルアルコール、3-ペンチルアルコールが好ましい。とくに、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールが好ましい。CaやMgの除去は、水が好ましい。中性付近に保つようなpH緩衝剤を用いると更に好ましい。溶媒量としては反応当量以上であればよいが特に約10倍が好ましい。反応温度は特に制限はないが、反応をマイルドかつ均一に進行させるために室温以下であることが好ましい。

【0014】反応終了後の残存ケイ素粉末は濾過、またはデカンテーションによって取り出した後、洗浄することが好ましい。洗浄液としては、前述の水、アルコール類が好ましい。このようにして得た粉末の金属残存量は1重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以下であることがより好ましい。金属残存量を少なくするためには、反応時のケイ化物の粒子サイズを小さくすることが好ましい。具体的には、0.01~300 μ mが好ましく、0.01~50 μ mがより好ましく、0.01~10 μ mが最も好ましい。他の方法として、反応終了後に得られた粉末を粉砕して粒子サイズを小さくしてから再度反応溶媒に投入することも好ましい。また、必要に応じて前記の粉砕、反応を繰り返すことも好ましい。このようにして得たケイ素粉末を後述の金属被覆することは放電容量、サイクル寿命をさらに改良できる点で好ましい。

【0015】本発明のケイ素へ金属、セラミック及び/または熱可塑性樹脂を同時に被覆する方法としては、無電解めっき法のめっき液にセラミック及び/または熱可塑性樹脂を分散させ、そのめっき液にケイ素固体を添加することにより得ることができる。無電解めっき法は「無電解めっき 基礎と応用」電気鍍金研究会編 日刊工業新聞社刊(1994)に記載されている。その還元剤はホスフィン酸塩、ホスホン酸塩、水素化ホウ素化合物、アルデヒド類、糖類、アミン類、金属塩が好ましい。ホスフィン酸水素ナトリウム、ホスホン酸水素ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラ

ン、ホルムアルデヒド、蔗糖、デキストリン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アスコルビン酸、塩化チタンが好ましい。めっき液の中には還元剤の他に、pH調節剤、錯形成剤を含ませることが好ましい。これらについても上記「無電解めっき 基礎と応用」に記載されている化合物が用いられる。めっき液組成についても上記単行本に記載されている。還元剤の濃度は水1リットル当たり10~500gが好ましい。めっき液のpHはとくに限定されないが、4~13が好ましい。液の温度は10℃~100℃が好ましいが、とくに、20℃~95℃が好ましい。めっき液の他にSnCl₂塩酸水溶液からなる活性化浴、PdCl₂塩酸水溶液からなる核形成浴を用いたり、さらに濾過工程、水洗工程、粉砕工程、乾燥工程が用いられる。

【0016】また、被覆されるケイ素の形態としては、粉体状、塊状、板状等のいずれもが用いられる。被覆される金属は導電性の高い金属であれば何でもよいが、とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、W、Ti、Au、Pt、Pd、Sn、Znが好ましい。とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、Au、Pt、Pd、Sn、Znが好ましく、さらに、Ni、Cu、Ag、Pd、Sn、Znがとくに好ましい。被覆される金属量はとくに限定がないが、比伝導度が、素地であるケイ素化合物の比伝導度の3倍以上になるように被覆することが好ましい。金属の被覆量はケイ素に対して、1~80重量%、特に1~50重量%が好ましく、さらに1~30重量%が特に好ましい。

【0017】ケイ素に被覆させるセラミックはケイ素の微粉化の抑制に有効であると考えられる。セラミックとしては、リチウムと原則的に反応しない化合物が好ましい。とくに、Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、SiC、Si₃N₄が好ましい。無電解めっき法で被覆した後、加熱は不活性ガス中で300℃~1600℃の範囲で行うことが好ましいが、特に、400℃~1500℃、さらに、500℃~1300℃が特に好ましい。加熱時間は、0.5~24時間が好ましい。不活性ガスはアルゴン、窒素、水素が上げられる。これらの混合ガスも用いられる。粉砕法はボールミル、振動ミル、遊星ボールミル、ジェットミル、自動乳鉢などよく知られた方法が用いられる。この粉砕もメカニカルミリングで述べた環境が好ましいが、特に、不活性ガス中で行われることが好ましい。ケイ素に対するセラミックの混合比は2~50重量%の範囲が好ましいが、とくに3~40%が好ましい。ケイ素の電子顕微鏡観察から求めた平均粒子サイズは、0.01~40 μ mが好ましい。とくに、0.5~20 μ mが好ましく、さらに、1~10 μ mが好ましい。

【0018】本発明で用いられる熱可塑性樹脂は含フッ素高分子化合物、イミド系高分子、ビニル系高分子、アクリレート系高分子、エステル系高分子、ポリアクリロ

ニトリルなどが用いられる。とくに、熱可塑性樹脂は電解液に膨潤しにくい樹脂が好ましい。具体例としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(E P D M)、スルホン化E P D M、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセタート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの化合物は単独または混合して用いることが出来る。これらの化合物の中では含フッ素高分子化合物が好ましい。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。上記に示された熱可塑性樹脂は、負極合剤層を構成する際の結着剤としての使用法が一般に知られている。結着剤としての使用法が、活物質、導電剤等と均一に混合して用いる方法であるのに対し、本発明の被覆剤としての使用法は熱可塑性樹脂を活物質表面に局在させる点で異なる。結着剤としての熱可塑性樹脂の使用量を増やすことでサイクル寿命が改良される方向であることは従来より知られているが、本発明の活物質表面に被覆させる方法のほうがサイクル性能改良効果大きい。

【0019】ケイ素に対する合成樹脂の使用量としては、2~30重量%が好ましい。とくに、3~20重量%が好ましい。本発明において、合成樹脂は部分的に被覆されていることが好ましい。被覆率は5~95%が好ましいが、とくに、5~90%が好ましい。ここで被覆率とは、ケイ素化合物粒子の全表面積に対する、熱可塑性樹脂で被覆された部分の面積の百分比率で定義される。

【0020】本発明では、ケイ素化合物と炭素質化合物

を混合して用いることが好ましい。炭素質材料は導電剤や負極材料で用いられる材料が用いられる。炭素質材料としては、難黒鉛化炭素質材料と黒鉛系炭素質材料を挙げることができる。具体的には、特開昭62-122066号、特開平2-66856号、同3-245473号等の各公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさの炭素質材料、特開平5-290844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63-24555号、同63-13282号、同63-58763号、特開平6-212617号公報に記載の気相成長炭素質材料、特開平5-182664号公報に記載の難黒鉛化炭素を2400℃を超える温度で加熱焼成された材料であり、かつ複数の002面に相当するX線回折のピークを持つ材料、特開平5-307957号、同5-307958号、同7-85862号、同8-315820号公報に記載のピッチ焼成により合成されたメソフェーズ炭素質材料、特開平6-84516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛、さらには、各種の粒状体、微小球体、平板状体、微小繊維、ウィスカーの形状の炭素質材料、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子を含むポリアセン材料などの炭素質材料等を挙げることができる。さらに、導電剤としての具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールター、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素質材料が好ましい。これらは単独で用いても良いし、混合物として用いても良い。

【0021】とくに、特開平5-182664号公報に記載の炭素質材料や各種の粒状体、微小球体、平板状体、繊維、ウィスカーの形状の炭素質材料、また、メソフェーズピッチ、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂の焼成体、さらに、水素原子を含むポリアセン材料が好ましい。なかでも、鱗片状天然黒鉛が合剤膜を強固にさせるため好ましい。混合比は、ケイ素化合物に対して、5~1900重量%が好ましい。とくに、20~500重量%が好ましい。さらに、30~400重量%が好ましい。炭素質材料の平均粒子サイズとしてはさまざまなものをう用いることができるが、0.01~50 μ mが好ましく、0.02~30 μ mがより好ましく、0.05~5 μ mがもっとも好ましい。

【0022】導電剤としては、下記のように炭素の他の材料も用いることができる。ケイ素化合物負極材料の充放電範囲としては、挿入放出できるリチウムとケイ素原子の比を Li_xSi で表すとき、 $x=0\sim4$ 、2が好ましい。ケイ素のサイクル寿命改良を鋭意検討した結果、

$x=0\sim 3.7$ の範囲に留めるとサイクル寿命が大きく改良することを見いだした。充電電位では、リチウム金属対極に対して、 $x=4.2$ では、過電圧を含めて、 0.0V であるのに対し、 $x=3.7$ では、約 0.05V であった。このとき、放電曲線の形状は変化し、 0.0V 充電折り返しでは 0.5V （対リチウム金属）付近に平坦な放電曲線が得られるのに対し、 0.05V 以上、とくに 0.08V 以上（ $x=3.6$ ）では、約 0.4V に平均電圧をもつなだらかな曲線が得られる。即ち、充電終始電圧を上げた方が放電電位が下がるという特異的な現象を見いだした。また、充放電反応の可逆性もあがった現象を見いだした。

【0023】本発明での充電終始方法としては、開回路定電圧、閉回路定電圧、電流、時間、大電流充電後小電流充電の組み合わせ等の方法が用いられるが、とくに、閉回路定電圧時の電流を設定し、合わせて、充電時間を設定する方法が好ましい。定電圧値は上記範囲で設定される。電流値は定電圧領域で1時間率電流の $0.1\sim 10\%$ の範囲に入ったときに充電を終止することが好ましい。

【0024】ケイ素化合物の高容量を維持しつつ、サイクル寿命を改良する効果を持つ方法を個々に記述してきたが、さらに好ましい態様は、上記方法の組み合わせによりさらに高い改良効果を得ることを見いだした。

【0025】本発明では、負極材料として、本発明のケイ素化合物の他炭素質材料、酸化物材料、窒化物材料、硫化物材料、リチウム金属、リチウム合金などリチウムを挿入放出できる化合物と組み合わせることができる。正極材料に遷移金属酸化物を用いる場合は特に、リチウム金属やリチウム合金と併用する。

【0026】本発明で用いられる正極材料はリチウムを挿入放出できる遷移金属酸化物が用いられるが、特に、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。好ましくは Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Mo 、 W から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が 0.3 乃至 2.2 の化合物である。より好ましくは、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が 0.3 乃至 2.2 の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲で Al 、 Ga 、 In 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 、 S 、 P 、 B などを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 （ $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Mn の少なくとも1種 $x=0\sim 1.2$ ）、または $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$ （ $\text{N}=\text{Mn}$ $y=0\sim 2$ ）で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることがこのましい。具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （ここで $x=0.02\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $c=1.6\sim 1.96$ 、 $z=2.01\sim 2.3$ ）である。

【0027】さらに、正極活物質は $\text{Li}_y\text{M}_a\text{D}_{1-a}\text{O}_2$ （ $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Mn の少なくとも1種 $\text{D}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Mn 、 Al 、 Zn 、 Cu 、 Mo 、 Ag 、 W 、 Ga 、 In 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Sr 、 B 、 P の中の M 以外の少なくとも1種 $y=0\sim 1.2$ 、 $a=0.5\sim 1$ ）を含む材料、または $\text{Li}_z(\text{N}_b\text{E}_{1-b})_2\text{O}_4$ （ $\text{N}=\text{Mn}$ $\text{E}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Mn 、 Al 、 Zn 、 Cu 、 Mo 、 Ag 、 W 、 Ga 、 In 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Sr 、 B 、 P E は少なくとも1種 $b=1\sim 0.2$ $z=0\sim 2$ ）で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ （ $x=0.02\sim 1.2$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.9\sim 0.98$ 、 $z=2.01\sim 2.3$ ）があげられる。なお x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60,867号の段落35、特開平7-14,579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0028】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。 $0.5\sim 30\mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で $0.01\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $0.2\text{m}^2/\text{g}\sim 1\text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0029】本発明の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては $500\sim 1500^\circ\text{C}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $700\sim 1200^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $750\sim 1000^\circ\text{C}$ である。焼成時

間としては4〜30時間が好ましく、さらに好ましくは6〜20時間であり、特に好ましくは6〜15時間である。

【0030】本発明の合剤に使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。黒鉛では、アスペクト比が5以上の平板状のものをを用いると好ましい。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、0.01 μm 以上、20 μm 以下が好ましく、0.02 μm 以上、10 μm 以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。併用する場合は、アセチレンブラック等のカーボンブラック類と、1〜15 μm の黒鉛粒子を併用すると好ましい。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し1〜50重量%であることが好ましく、特に2〜30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、3〜20重量%であることが特に好ましい。

【0031】本発明では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレン−マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン−ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド−テトラフルオロエチレン−ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン−プロピレン−ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2−エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）ア

クリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル−アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン−ブタジエン共重合体、アクリロニトリル−ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、微小粉末を水に分散したものをを用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが0.01〜5 μm のものをを用いるのがより好ましく、0.05〜1 μm のものをを用いるのが特に好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1〜30重量%が好ましく、特に2〜10重量%が好ましい。

【0032】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0〜30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸リチウム等の炭酸塩が代表例である。

【0033】本発明で使用できる集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。箔の厚みとしては7 μm 〜100 μm が好ましく、さらに好ましくは7 μm 〜50 μm であり、特に好ましくは7 μm 〜20 μm である。エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網の厚みとしては7 μm 〜200 μm が好ましく、さらに好ましくは7 μm 〜150 μm であり、特に好ましくは7 μm 〜100 μm である。集電体の純度としては98%以上が好ましく、さらに好ましくは99%以上であり、特に好ましくは99.3%以上である。集電体の表面は酸、アルカリ、有機溶剤などにより洗浄してもよい。

【0034】集電体は、厚さを薄くするため、プラスチ

ックシートの両面上に金属層を形成したものがさらに好ましい。プラスチックは、延伸性及び耐熱性に優れたものが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレートである。金属だけでは、弾性がほとんどないので、外力に弱い。プラスチック上に金属層を形成すれば、衝撃に強くなる。より具体的には、集電体は、合成樹脂フィルムや紙等の基材を電子伝導性の物質で被覆した複合集電体であっても良い。基材となる合成樹脂フィルムとしては、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、セルロース誘電体、ポリスルホンを挙げることができる。基材を被覆する電子伝導性の物質としては、黒鉛やカーボンブラック等の炭素質材料、アルミニウム、銅、ニッケル、クロム、鉄、モリブデン、金、銀等の金属元素及びこれらの合金を挙げることができる。特に好ましい電子伝導性の物質は金属であり、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼である。複合集電体は、基材のシートと金属シートを張り合わせる形態であってもよいし、蒸着等により金属層を形成してもよい。

【0035】次に本発明における正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活物質（もしくは負極材料）含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層と正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層から構成される場合である。正極活物質（もしくは負極材料）を含有しない層には、正極活物質（もしくは負極材料）を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活物質（もしくは負極材料）含有層の間にある中間層、正極活物質（もしくは負極材料）含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0036】保護層は正負電極の両方または正負電極のいずれかにあることが好ましい。負極において、リチウムを電池内で負極材料に挿入する場合は負極は保護層を有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体の両面の合剤層の内の片面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤を形成する際に用いられる結着剤を用いることができる。水不溶性の粒子としては、種種の導電性粒子、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100PPM以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。保護層に含まれる粒子の割合は2、5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95

重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。

【0037】水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることができる。これらの水不溶性導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ 以下が好ましい。

【0038】金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が0、02 μm 以上、20 μm 以下が好ましく、0、1 μm 以上、10 μm 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0039】炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることができる。具体的には電極合剤を作る際に用いられる導電剤が用いられる。

【0040】実質的に導電性を持たない水不溶性粒子としては、テフロン微粉末、SiC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フオルステライト、ステアタイトを挙げることができる。これらの粒子は、導電性粒子と併用してもよく、導電性粒子の0、01倍以上、10倍以下で使うと好ましい。

【0041】正（負）の電極シートは正（負）極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成できる。合剤の調製は正極活物質（あるいは負極材料）および導電剤を混合し、結着剤（樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン状のもの）、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、ブラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことができる。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。分散液のpHは負極では5～10、正極では7～12が好ましい。

【0042】塗布は種々の方法で行うことができるが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることができる。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーターを用いる方法が特に好ましい。塗布は、0、1～100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液

には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5N 、 I_2 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $xLi_3PO_4-(1-x)Li_4SiO_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。

【0047】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0048】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンとN、N'-置換イミダジリジノン、エチレンジアリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $AlCl_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、1,2-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

【0049】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0050】電解液は、水分及び遊離酸分をできるだけ含有しないことが望ましい。このため、電解液の原料は充分な脱水と精製をしたものが好ましい。また、電解液の調整は、露点がマイナス30℃以下の乾燥空気中もしくは不活性ガス中が好ましい。電解液中の水分及び遊離酸分の量は、0.1~500ppm、より好ましくは0.2~100ppmである。

【0051】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成で

も、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0052】本発明で使用する電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼板（同上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、楕円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することが出来る。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備えても良い。

【0053】本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることが出来る。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることが出来る。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0054】本発明で使用するガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0055】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、揺動及び/または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチ

ウム挿入量の50～120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理当があり、任意に組み合わせることができる。

【0056】本発明の活性化前の好ましいエージング条件（前処理条件）は次の通りである。温度は30℃以上70℃以下が好ましく、30℃以上60℃以下がより好ましく、40℃以上60℃以下がさらに好ましい。また、開路電圧は2.5V以上3.8V以下が好ましく、2.5V以上3.5V以下がより好ましく、2.8V以上3.3V以下がさらに好ましい。エージング期間は1日以上20日以下が好ましく、1日以上15日以下が特に好ましい。活性化の充電電圧は4.0V以上が好ましく、4.05V以上4.3V以下がより好ましく、4.1V以上4.2V以下が更に好ましい。活性化後のエージング条件としては、開路電圧が3.9V以上4.3V以下が好ましく、4.0V以上4.2V以下が特に好ましく、温度は30℃以上70℃以下が好ましく、40℃以上60℃以下が特に好ましい。エージング期間は0.2日以上20日以下が好ましく、0.5日以上5日以下が特に好ましい。

【0057】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0058】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び／または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び／または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード線を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0059】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動

ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0060】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0061】実施例1

ケイ素化合物として多結晶ケイ素単体（化合物-1）、冶金学的に合成した以下の合金化合物として、Si-Ag合金（化合物-2 原子比60-40）、Si-Al（化合物-3 原子比60-40）、Si-Ag-Cd（化合物-4 60-30-10）、Si-Zn（化合物-5 原子比60-40）、Si-Ge（化合物-6 原子比60-40）、Si-Ag-Sn（化合物-7 原子比60-30-10）、Si-Ag-Ni（化合物-8 原子比60-30-10）、冶金学的に合成した Li_4Si からイソプロピルアルコールを用いてLiを100%溶出させたケイ素をアルゴンガス中で粉砕して得られたケイ素（化合物-9）を準備した。これらの化合物の粉体の平均粒径を1～5 μm に調製した。平均粒子サイズ20nmの SiO_2 をニッケルめっき浴に分散し、上記のケイ素化合物に SiO_2 とニッケルを被覆した後、1000℃にてアルゴンガス雰囲気下で30分加熱し本発明の負極材料1～9を作った。

【0062】次に上記負極材料（1～9）と等重量の鱗片状天然黒鉛を十分に混合して得られた粉体を190g、結着剤としてポリ沸化ビニリデン10gをN-メチル-2-ピロリドン 500mlに分散して、負極合剤ペーストを作成した。

【0063】正極活物質 LiCoO_2 を200gとアセチレンブラック10gとをホモジナイザーで混合し、続いて結着剤としてポリ沸化ビニリデン5gを混合し、N-メチル-2-ピロリドン 500mlを加え混練混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0064】上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30 μm のアルミニウム箔集電体の両面に塗布、150℃乾燥後ローラプレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス（露点：-50℃以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを20 μm の銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で負極シートを作成した。正負極の塗布量は、正極活物質がリチウム金属に対して4.2Vになる第1サイクルの充電容量と上記負極材料が0.0Vになる第1サイクルの充電容量が合うようにそれぞれの電極合剤の塗布量を調整した。

【0065】次に電解液は次のようにして作成した。アルゴン雰囲気下で、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エ

チレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4 gの LiBF_4 、12.1 gの LiPF_6 を液温が30℃を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18 ppm（京都電子製 商品名MKC-210型カルフィシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は24 ppm（ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定 NaOH 水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。

【0066】シリンダー電池は次のようにして作成した。図1に従い電池の作り方を説明する。上記で作成した正極シート、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター、負極シートさらにセパレーターを順に積層し、これを渦巻き状に巻回した。この巻回した電極群（2）を負極端子を兼ねるニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶（1）に収納し、上部絶縁板（3）を更に挿入した。この電池缶内に上記電解液を注入した後、正極端子（6）、絶縁リング、PTC素子（63）、電流遮断体（62）、圧力感応弁体（61）を積層したものをガスケット（5）を介してかしめて円筒型電池を作成した。

【0067】上記の円筒形電池を1.5 Aで充電する。この場合、充電は4.2 Vまで定電流で充電し、充電開始から2.5時間が経過するまで4.2 Vで一定に保つように充電電流を制御した。放電は0.2 C電流にて3.0 Vまで定電流で実施した。そのときの第1サイクルの放電容量、平均放電電圧、エネルギー量（放電容量×平均放電電圧）また、充放電を繰り返した30サイクル目の容量維持率を表1に示した。

表1

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
1	1	2200	3.5	7.6	84
2	2	2000	3.5	7.0	88
3	3	2000	3.5	7.0	88
4	4	2000	3.5	7.0	90
5	5	2000	3.5	7.0	89
6	6	2000	3.5	7.0	88
7	7	2000	3.5	7.0	89
8	8	2000	3.5	7.0	89
9	9	2200	3.5	7.6	83

【0069】実施例2

ケイ素化合物として実施例1と同様に化合物1～9を用い、平均粒子サイズ0.2 μm のポリフッ化ビニリデンをニッケルめっき浴に分散したものを用いる以外は実施例1と同様にして、表2の結果を得た。

【0070】実施例1と同様にして、ケイ素にポリフッ化ビニリデンとニッケルを被覆した負極材料10～18を作った。実施例1と同様な試験をして表2の結果を得た。

表2

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
10	10	2200	3.5	7.6	82
11	11	2000	3.5	7.0	86
12	12	2000	3.5	7.0	85
13	13	2000	3.5	7.0	88
14	14	2000	3.5	7.0	86
15	15	2000	3.5	7.0	86
16	16	2000	3.5	7.0	86
17	17	2000	3.5	7.0	86
18	18	2200	3.5	7.6	81

【0071】実施例3

平均粒子サイズ20 nmの SiO_2 と平均粒子サイズ0.1 μm のポリフッ化ビニリデンをニッケルめっき浴に分散したものを用いる以外は実施例1と同様にして、表3の結果を得た。

【0072】ケイ素に SiO_2 とポリフッ化ビニリデンとニッケルを被覆し、本発明の負極材料19～27を作製し、実施例1と同様な試験をして表3の結果を得た。

表3

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
----------	------------	---------------	---------------	----------------	---------------------

19	19	2100	3.5	7.3	88
20	20	1900	3.5	6.6	92
21	21	1900	3.5	6.6	92
22	22	1900	3.5	6.6	94
23	23	1900	3.5	6.6	93
24	24	1900	3.5	6.6	93
25	25	1900	3.5	6.6	93
26	26	1900	3.5	6.6	93
27	27	2100	3.5	7.3	86

【0073】実施例4

実施例3で正負極の合剤ペーストを作製する際に用いたN-メチルピロリドンの代わりに水を用いた。具体的には負極シートは次のようにして作った。負極材料と鱗片状黒鉛の等重量混合物95%と結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%からなる混合物に水を加えてホモジナイザーで10000回転で10分以上混練し負極合剤スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ18 μ mの銅フィルムの両面に塗布して、負極シートを作製した。正極シートは次のようにして作った。正極活物質L

1C₆O₂を90重量%、アセチレンブラック6重量%、そして結着剤としてポリフッ化ビニリデンの水分散物3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1重量%からなる混合物に水を加えて混練し負極合剤スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ30 μ mのアルミニウムフィルムの両面に塗布して、正極シートを作製した。次に、負極シートの活物質層の表面に、鱗片状黒鉛と酸化アルミニウム（平均粒径2 μ m）の1:4（重量比）の混合物からなる保護層（平均厚さ5 μ m）を塗設した。充放電試験は実施例1と同じ条件にて実施した。

【0074】

表4

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
28	19	2100	3.5	7.3	88
29	20	1900	3.5	6.6	92
30	21	1900	3.5	6.6	92
31	22	1900	3.5	6.6	95
32	23	1900	3.5	6.6	93
33	24	1900	3.5	6.6	93
34	25	1900	3.5	6.6	93
35	26	1900	3.5	6.6	93
36	27	2100	3.5	7.6	88

【0075】比較例1

実施例1のケイ素化合物1~9を用い、S₁O₂やポリフッ化ビニリデン等を被覆しないで用いる以外は実施例

1と同様にして負極材料28~36を作った。電池の作成法や電池の試験法は、実施例1と同じである。

【0076】

表5

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
37	28	2300	3.5	8.0	70
38	29	2100	3.5	7.3	75
39	30	2100	3.5	7.3	75
40	31	2100	3.5	7.3	77
41	32	2100	3.5	7.3	76
42	33	2100	3.5	7.3	76
43	34	2100	3.5	7.3	76
44	35	2100	3.5	7.3	76
45	36	2300	3.5	8.0	68

【0077】比較例2

多結晶ケイ素とコロイダルシリカを混合し、1000℃で加熱して得られた固形物をアルゴンガス中で振動ミル

にて粉体にしたS₁-S₁O₂（重量比90-10）を負極材料37として用いた。また、ポリフッ化ビニリデン3gをN-メチルピロリドン50gに溶かした液にケ

イ素化合物—1の多結晶ケイ素を30g添加し、混合湿練した後、乾燥し、自動乳鉢にて粉碎した粉体を負極材料38として用いた。多結晶ケイ素を上記の化合物S1—S1O₂に置き換えた以外は負極材料38と同様にして負極材料39を作った。これらの負極材料37～39を用い、実施例1と同様にして電池46～48を作っ

表6

電池 番号	負極材料 番号	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	エネルギー量 (Wh)	サイクル寿命 (30サイクル%)
46	37	2200	3.5	7.6	80
47	38	2200	3.5	7.6	80
48	39	2100	3.5	7.3	83
49	40	1400	3.7	5.0	94

【0079】本発明の化合物を用いた実施例1～4の電池1～36と、比較例1の電池37～45および比較例2の電池46～48の電池性能を比較すると、本発明の負極材料を用いた電池は高容量を維持しつつ、サイクル寿命に優れていることがわかる。さらに本発明の負極材料を用いた電池は、負極材料に炭素質材料を用いた比較電池49と比較しても、サイクル寿命は同等で、放電容量が高く、エネルギー量も高い電池であることがわかった。以上の結果は、正極活物質をLiCoO₂をLiNiO₂やLiMn₂O₄に変えた正極を用いても同様な効果が得られた。さらに、これらの正極活物質のニッケルやマンガンを他の金属類で置換した化合物を用いても同様の結果が得られた。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、エネルギー量やサイク

ル。さらに、負極材料40としてメソフェーズピッチコークスを用い、導電補助剤としてアセチレンブラックを2重量%加えた以外は実施例1と同様にして電池49を作成した。これらの電池を用い、実施例1と同様な充放電試験を実施した。

【0078】

ル寿命の向上した非水二次電池を得ることができる。

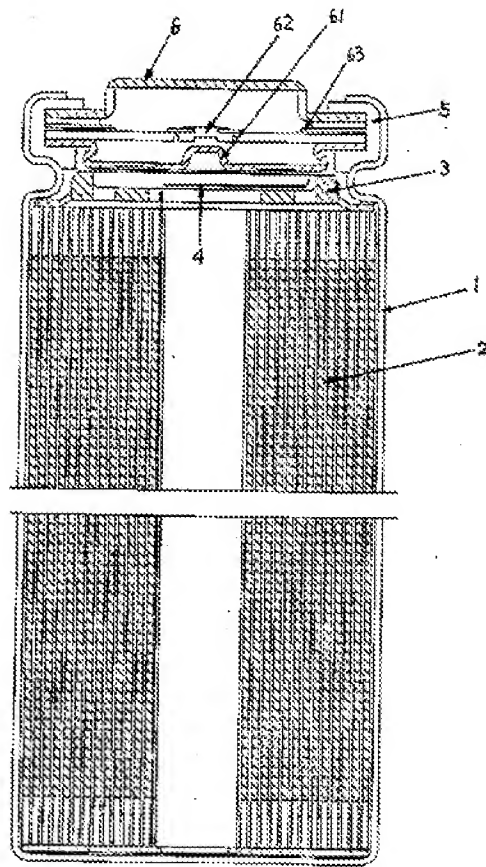
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 負極を兼ねる電池缶
- 2 巻回電極群
- 3 上部絶縁板
- 4 正極リード
- 5 ガスケット
- 6 正極端子を兼ねる電池蓋
- 61 圧力感応弁体
- 62 電流遮断素子（スイッチ）
- 63 PTC素子

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB02 BB04 BB32
 BC01 BC05
 5H014 AA02 EE02 EE05 EE10
 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK11
 AL01 AL02 AL04 AL06 AL11
 AL12 AM01 AM02 AM03 AM07
 AM11 AM16 BJ02 BJ03 BJ04
 BJ14 BJ08 DJ16 EJ08 EJ12